



Aalborg Universitet

AALBORG UNIVERSITY
DENMARK

Tætte cementfattige bindemidler med mikrosilika og flyveaske

struktur og egenskaber

Holland, A. D.

Publication date:
1994

Document Version
Også kaldet Forlagets PDF

[Link to publication from Aalborg University](#)

Citation for published version (APA):

Holland, A. D. (1994). *Tætte cementfattige bindemidler med mikrosilika og flyveaske: struktur og egenskaber*. Aalborg Universitetsforlag. R : Institut for Bygningsteknik, Aalborg Universitet Nr. R9413

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal -

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at vbn@aub.aau.dk providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

TÆTTE CEMENTFATTIGE BINDEMIDLER MED MIKROSILIKA OG FLYVEASKE

Struktur & Egenskaber

Forord.

Denne rapport er dokumentation for mit erhvervsforskerprojekt, EF 388, "Struktur i nye bindemidler". Erhvervsforskerprojektet er gennemført ved et formaliseret samarbejde mellem Cement- og Betonlaboratoriet, (CBL), på Aalborg Portland A/S, Institut for Bygningsteknik på Aalborg Universitetscenter og Akademiet for de Tekniske Videnskaber, (ATV). Projektet blev påbegyndt d. 1/6 1991.

En ledergruppe bestående af vejledere fra CBL og AUC har været knyttet til projektet. Ved projektets begyndelse bestod ledergruppen af udviklingschef P. Nepper-Christensen, CBL, civilingeniør H. H. Bache, CBL og professor Will Hansen, AUC. Undervejs i projektet er ledergruppens sammensætning blevet ændret, således at lektor Aage D. Herholdt, AUC, trådte ind i ledergruppen i stedet for professor Will Hansen. Ydermere blev professor P. Freiesleben Hansen, p.t. AUC, tilknyttet projektet, idet han tilbød sin assistance som vejleder. Efter Aage D. Herholdts fratrædelse fra AUC pr. 1/3 1994 har institutleder P. Thoft-Christensen tegnet instituttet i formelle sammenhænge.

Rapporten er opbygget således, at den indeholder en teoridel med relevant teori for projektet, en del med forsøgsbeskrivelser og resultater samt herefter diskussioner og konklusioner. Forslag til videre forskning med LCD-bindemidler er nævnt. Bagest i rapporten findes appendices, der bl.a. indeholder uddannelsesplan og diverse beregninger. Rapporten suppleres af en bilagsrapport, der omfatter materialedata, blanderecepter og måleresultater.

Projektet har m.h.t. forsøgsmetoder ikke haft til formål at udvikle målemetoder, og således er gængse målemetoder anvendt trods visse kritiske aspekter. De kritiske aspekter er søgt diskuteret i rapporten.

Rapporten omfatter hovedsagelig egne forsøgsresultater i erhvervsforskerprojektet, men for at give yderligere bredde, er der i rapporten desuden medtaget nogle af resultaterne fra forsøg udført på CBL i forbindelse med patentanmeldelse af nye bindemidler samt resultater fra forsøg med nye bindemidler udført på Forceinstitutterne i København.

Projektet har været en læreproces, hvor en overvejende del har været materialeteknologisk videreuddannelse. Rapporten bærer præg heraf, idet den ikke udelukkende indeholder den tekniske essens af projektet, men tillige beskriver visse teoretiske aspekter indenfor relevant materialeteknologi i projektet.

Jeg vil på dette sted gerne benytte lejligheden til at rette en tak til en række personer, som har været behjælpelige under projektet: Tak til ledergruppen for faglig dygtig og venlig assistance under projektet; en særlig tak til mine nærmeste vejledere H. H. Bache, Aage D. Herholdt og P. Freiesleben Hansen for deres behagelige og dygtige vejledning gennem projektet. Endvidere vil jeg gerne takke øvrigt personale på CBL og AUC, som har været mig behjælpelige under projektet, samt bidraget til en behagelig tid. Tak til Laboratoriet for Bygningsmaterialer, DTH, og Sektion Fysik & Materialer, DIA-B, for venlig udlåning af dilatometerudstyr, samt til Akademiet for de Tekniske Videnskaber for økonomisk støtte til projektet. Sidst, men ikke mindst, sender jeg en varm tak til min kære mand og min dejlige lille søn, som undervejs i projektet har givet mig fornyede kræfter til at gennemføre projektet.

Klarup, d. 9. maj 1994
Annegrete Dalsgaard Holland



Resumé.

Erhvervsforskerprojektet har omhandlet undersøgelser af struktur og egenskaber i meget tætte cementfattige bindemidler med flyveaske og mikrosilika - LCD-bindemidler. LCD-bindemidlerne er en videreudvikling af Densit®-konceptet, som er udviklet på Aalborg Portland A/S. Benævnelsen "LCD" står for lavcement Densit p.g.a. parallellerne til Densit®-bindemidlerne.

Densit®-konceptet bygger på bindemidler med tæt pakkede cementpartikler med middelstørrelse ca. 10 μm og 20-30 vol-% ultrafine partikler med middelstørrelse ca. 0,1 μm , f.ex. mikrosilika, anbragt mellem de tæt pakkede cementpartikler. Med Densit®-konceptet er opnået bl.a. 2-5 gange højere styrker end for konventionel beton.

I LCD-bindemidlerne er en del af cementen erstattet med andre partikler af cementfinhed. Ved at erstatte en del af cementen kan der opnås visse teknologiske fordele. F.ex. kan de fine partikler vælges til at skabe specifikke egenskaber i bindemidlerne, f.ex. stor slidstyrke eller specifikke magnetiske egenskaber. Ligeledes kan uønskede egenskaber, såsom varmeudvikling og hydratiseringssvind hidrørende fra cementen, reduceres ved erstatning af en del af cementen med ikke-reaktive/mindre reaktive materialer som f.ex. flyveaske. Mekaniske egenskaber som styrke og elasticitet forbliver stort set uændrede ved en substitution af op til ca. 75 vol-% af cementen. De højere styrkeniveauer indebærer muligheder for elegantere, større og slankere konstruktioner resulterende i bl.a. mindre materialeforbrug.

En erstatning af en stor del af cementen med flyveaske indebærer økonomiske og miljømæssige fordele. Energiforbrug og emissioner af f.ex. CO_2 til miljøet reduceres i forhold til Densit®-materialer og konventionel beton. Imidlertid kan der være visse arbejdsmiljømæssige ulemper forbundet med at erstatte store dele af cementen med flyveaske, således at en reduceret omgang med pulvermaterialerne eventuelt skal tilstræbes.

I projektet er der som fine partikler udelukkende anvendt flyveaske. Der er i projektet undersøgt et bredt spektrum af LCD-bindemidler med hensyn til partikelsammensætningen. Således er der undersøgt bindemidler med et varieret mikrosilikaindhold fra 0 til 30 vol-% af bindemiddelpartiklerne og bindemidler med varieret cementindhold fra 1,5 til 100 vol-% af finpartiklerne, dvs. cement + flyveaske.

Materialerne fremstilles med meget lidt vand - ca. 30 vol-% af bindemidlet - og relativt store mængder dispergeringsmiddel af hensyn til overvindelse af overfladekræfter mellem partiklerne.

De undersøgte bindemidler kan klassificeres på følgende måde:

I. Høj kvalitets LCD-bindemidler. Veldispergerede tætte og homogene bindemidler med et mikrosilikaindhold på 10-30 vol-% af binderpartiklerne og et cementindhold større end ca. 20 vol-% af cement + flyveaske.

I projektet er der fra denne gruppe undersøgt bindemidler med fastholdt mikrosilikaindhold på 25 vol-% og cementindhold på h.h.v. 25 og 50 vol-% af cement + flyveaske. Til sammenligning er endvidere undersøgt Densit®-bindemiddel med 100 vol-% cement i finpartikeldelen - altså uden flyveaske - og 25 vol-% mikrosilika.

Med fastholdt cementindhold på 25 vol-% af cement + flyveaske er der undersøgt bindemidler med varieret mikrosilikaindhold fra 10 til 30 vol-% af binderpartiklerne.

II. LCD-bindemidler med ekstremt lavt cementindhold. Veldispergerede tætte og homogene bindemidler med et mikrosilikaindhold på 10-30 vol-% og et cementindhold på 1-6 vol-% af cement + flyveaske.

Fra denne gruppe er der i projektet undersøgt bindemidler med et fastholdt indhold af mikrosilika på 25 vol-% af binderpartiklerne og et cementindhold på h.h.v. 1,5, 3 og 6 vol-% af cement + flyveaske - svarende til ca. 6 - 24 kg cement pr. m³ beton.

III. Bindemidler baseret på fine partikler. Veldispergerede tætte og homogene bindemidler uden eller med meget beskeden mængde mikrosilika.

Fra denne gruppe er der undersøgt bindemidler med fastholdt cementindhold på 25 vol-% af cement + flyveaske og mikrosilikaindhold på h.h.v. 0 og 5 vol-% af binderpartiklerne. Materialerne helt uden mikrosilika omfattes ikke af LCD-konceptet.

IV. Ikke veldispergerede bindemidler. Herunder er blevet undersøgt bindemidler med LCD-partikelsammensætningen 25 vol-% mikrosilika (af binderpartiklerne) og 25 vol-% cement (af cement + flyveaske) men med et reduceret indhold af dispergeringsmiddel i forhold til en reference LCD-blanding.

Ad I)

Højkvalitetsbindemidlerne har strukturer og egenskaber, der ikke afviger meget fra Densit®-bindemidlers. Bindemidlerne har en meget finporøs struktur med en overvejende del af porerne mindre end 1 nm.

Materialerne er som Densit® "absolut" frostsikre og yder stor modstand mod armeringskorrosion. Styrkeniveauet for højkvalitetsbindemidlerne svarer stort set til styrkeniveauet for Densit®. F.ex. har materialer med 25 vol-% cement af cement + flyveaske, C 25 %, cylinder-trykstyrker mellem 100 MPa og 200 MPa afhængig af arten af tilslag og af lagringsbetingelserne.

LCD-materialerne udviser mindre hydratiseringssvind og mindre varmeudvikling end tilsvarende Densit®-materialer. F.ex. er hydratiseringssvindet for C 25 % ca. 50 % af det tilsvarende for Densit® (C 100 %).

Energiforbruget til fremstilling af LCD-materialer samt emissioner af f.ex. CO₂ til miljøet i forbindelse hermed er reduceret i forhold til energiforbrug og emissioner for tilsvarende Densit®-materialer.

Ad II)

LCD-materialerne med ekstremt lave cementindhold har en mindre finporøs struktur end højkvalitetsmaterialerne - typisk med en overvejende del af porerne med radius 5-10 nm. Det betyder en mindre tæthed i bindemidlerne og mindre holdbarhed, f.ex. med hensyn til frost og armeringskorrosion.

De ekstremt cementfattige materials styrker er lavere end styrken af højkvalitetsmaterialerne. I forhold til konventionel beton er styrkerne utroligt høje, når man tager de ekstremt lave cementindhold i betragtning. Typisk haves f.ex. cylinder-trykstyrker fra 50 til 100 MPa for materialer med 6 vol-% cement i finpartikeldelen og fra 10 til 25 MPa for materialer med kun 1,5 vol-% cement i finpartikeldelen.

Materialernes varmeudvikling og hydratiseringssvind er endnu mindre end for højkvalitets materialerne.

De specielle strukturer og egenskaber gør denne materialegruppe mere egnet til specialprodukter end som erstatning for konventionel beton.

Ad III)

Materialerne uden ultrafine partikler hører ikke ind under LCD- eller Densit®-materialerne. Materialerne er ikke så finporøse som de tilsvarende materialer, der indeholder ultrafine partikler. Styrkerne er ligeledes lavere, og holdbarheden er dårligere. Sammenlignet med konventionel beton er kvaliteten af de mere cementrige materialer i denne gruppe imidlertid interessant. Selv beskedne mængder mikrosilika - f.ex. op til 5 vol-% - forbedrer strukturen og egenskaberne betydeligt.

Ad IV)

Ikke veldispergerede materialer med LCD-partikelsammensætning hører ikke ind under LCD-konceptet. Materialerne er inhomogene og har en mindre tæt struktur, lavere styrke og dårligere holdbarhed. Undersøgelsen af de mindre veldispergerede materialer understreger nødvendigheden af en effektiv dispergering - én af hovedhjørnestenene i LCD- og Densit®-konceptet.

Flere af forsøgsmetoderne har vist sig mindre egnede til bestemmelse af struktur og egenskaber i tætte materialer, ligesom de ikke giver mulighed for at differentiere mellem nært beslægtede tætte materialer. Specielt kræves der langt finere metoder til strukturanalyser af materialer med en overvejende del af porerne af nanometerstørrelse og mindre. I nanometer- og subnanometerområdet er sorptions- og lavtemperatur-mikrokalorimetri-forsøg behæftet med stor usikkerhed p.g.a. effekter fra bl.a. adsorberet vand, der indvirker på forsøgsresultaterne på ukendt måde.

Til en overordnet kortlægning giver de mange forskellige forsøg imidlertid tilsammen et konsistent billede af LCD-materialernes struktur og egenskaber.

Abstract.

The industrial researcher project has comprised investigations of structure and properties of very dense binders containing flyash and microsilica and low contents of cement - LCD-binders. The LCD-binders based on the Densit®-concept, which was developed at Aalborg Portland A/S. The designation "LCD" refers to low cement Densit because of the parallel to the Densit®-binders.

The Densit®-concept is based on binders consisting of densely packed cement particles having an average size of approx. 10 μm and 20-30 vol-% ultra fine particles having average size of approx. 0,1 μm , e.g. microsilica, placed between the densely packed cement particles. Using the Densit®-concept, i.a. strengths 2-5 times those of conventional concrete have been reached.

In the LCD-binders a part of the cement has been substituted by other particles of cement size. By substituting a part of the cement certain technological advantages can be obtained. For instance, the fine particles can be chosen to provide specific properties of the binders, e.g. high wear resistance or specific magnetic properties. Also undesirable properties, such as heat development and hydration shrinkage, caused by the cement, can be reduced by substituting a part of the cement by non-reactive/less reactive materials such as for instance flyash. Mechanical properties like strength and elasticity remain almost unchanged at a substitution of as much as 75 vol-% of the cement. The higher strengths imply the prospect of making more elegant, larger and slimmer constructions, resulting in less materials consumption.

A substitution of a large part of the cement by flyash offers economical and environmental advantages. Energy consumption and emission of e.g. CO_2 to the environment are reduced compared to Densit® materials and conventional concrete. However, the substitution of a large part of the cement by flyash can involve some disadvantages in regard to the working environment, which means that the handling of the powder materials should be kept to a minimum.

In the project the fine particles, besides cement, are flyash only. A large spectrum of LCD-binders in regard to particle composition has been investigated. Binders with contents of microsilica varying between 0 and 30 vol-% of the binder particles, and binders with contents of cement varying between 1,5 and 100 vol-% of the fine particles, i.e. cement + flyash, have been investigated.

The materials are prepared with very little content of water - approx. 30 vol-% of the binder - and relatively large amounts of dispersing agent are used to eliminate surface forces between the particles.

The binders investigated can be classified as follows:

I. High quality LCD-binders. Well dispersed dense and homogeneous binders with a content of microsilica of 10-30 vol-% of the binder particles and a content of cement larger than 20 vol-% of cement + flyash.

In the project, the investigated binders from this group have a content of microsilica of 25 vol-% and contents of cement of 25 and 50 vol-% of cement + flyash. For comparison a Densit®-binder with 100 vol-% cement as fine particles - without flyash - and 25 vol-% microsilica has been investigated.

Binders with a cement content fixed at 25 vol-% of cement + flyash and microsilica contents varying between 10 and 30 vol-% of the binder particles have been in-

vestigated.

II. LCD-binders with extremely low content of cement. Well dispersed dense and homogeneous binders with a content of microsilica of 10-30 vol-% and a content of cement of 1-6 vol-% of cement + flyash.

From this group of binders with a content of microsilica of 25 vol-% of the binder particles and contents of cement of 1.5, 3 og 6 vol-% of cement + flyash - corresponding to approximately 6 - 24 kg cement pr. m³ concrete - have been investigated.

III. Binders based on fine particles. Well dispersed dense and homogeneous binders without or with very little content of microsilica.

From this group of binders with a content of cement of 25 vol-% of cement + flyash and contents of microsilica of 0 and 5 vol-% of the binder particles have been investigated. The binders without microsilica are not covered by the LCD-concept.

IV. Poorly dispersed binders. In this group of binders with LCD-particle composition of 25 vol-% microsilica (of binder particles) and 25 vol-% cement (of cement + flyash) but with a reduced content of dispersing agent compared to a reference LCD-binder have been investigated.

Ad I)

The high quality binders have structures and properties, which do not deviate from those of the Densit®-binders. The binders have a very fine porous structure with the main part of the pores being smaller than 1 nm.

Like Densit® the materials are "absolutely" frost resistant and offer high resistance to rebar corrosion. The strengths of the high quality binders almost correspond to the strengths of Densit®. For instance materials containing 25 vol-% cement of cement + flyash, C 25 %, have compressive strengths between 100 MPa and 200 MPa dependent on the kind of aggregate and on the curing conditions.

The LCD-materials have less hydration shrinkage and less heatdevelopment than corresponding Densit®-materials. For instance the hydration shrinkage of C 25 % is approximately 50 % of the hydration shrinkage of Densit® (C 100 %).

The energy consumption for production of LCD-materials and emissions of e.g. CO₂ to the environment in that connection are reduced compared to the energy consumption and the emissions for production of Densit®-materials.

Ad II)

The LCD-materials with extremely low contents of cement have a less fine porous structure than the high quality materials - typically with the main part of the pores having radii of 5-10 nm. This means that the binders are less dense and have lower durability in regard to e.g. freezing and corrosion.

The strengths of the extremely cement poor materials are lower than the strengths of the high quality materials. Compared to conventional concrete the strengths are extremely high in view of the low cement content. Typically the compressive strengths for materials with a cement content of 6 vol-% of the fine particles are between 50 MPa and 100 MPa, and between 10 Mpa and 25 MPa for the binders with only 1,5 vol-% cement.

The heat development and the hydration shrinkage of the materials are even smaller compared to the high quality materials.

The special microstructure and properties make these materials more suitable for special products than for substitution of conventional concrete.

Ad III)

The materials without ultrafine particles are not covered by the LCD- or Densit®-materials. The materials are not as finely porous as the corresponding materials containing ultrafine particles. The strengths are lower too, and they have lower durability. However, compared to conventional concrete the quality of the more cement rich materials in this group is interesting. Even small amounts of microsilica - e.g. less than 5 vol-% - improve the structure and the properties considerably.

Ad IV)

Poorly dispersed materials with LCD-particle composition are not covered by the LCD-concept. The materials are inhomogeneous and have a less dense structure, lower strengths and lower durability. The investigations of the less well dispersed materials confirm the necessity of an effective dispersion - one of the main cornerstones in the LCD- and Densit®-concept.

Several of the experimental methods have shown to be less suited for investigations of structure and properties of dense materials, and they do not make it possible to distinguish between closely related dense materials. More sensitive methods are particularly necessary for structure investigations of materials with the main part of the pores of nanometer size and smaller. In the nanometer- and subnanometer range the sorption- and low temperature microcalorimeter experiments are accompanied by large uncertainty because of effects from e.g. adsorbed water which affects the results in an unknown way.

However, for an overall survey the many different experiments together give a consistent picture of the structure and the properties of the LCD-materials.

Indholdsfortegnelse.

	side
Forord	
Resumé	
Abstract	
Indholdsfortegnelse	
1. Indledning	1
2. Formål	5
3. LCD-bindemidler	7
3.1. Materialekoncept	7
3.1.1. Hvorfor erstatte dele af cementen med andre partikler	8
3.1.2. Blandings-, udstøbnings- og hærdebetingelser	9
3.1.3. Anvendelse af LCD-materialer	10
3.1.4. Virkeliggørelse af LCD-materialer	10
3.1.5. Materialer undersøgt i projektet	10
3.2. Dispergering	15
3.3. Partikelpakning	21
3.3.1. Partikelpakning	21
3.3.2. Geometriske aspekter i LCD-bindere	23
3.3.3. Partikelbevægelse i LCD-bindere	26
3.3.4. Kræfter involveret ved partikelbevægelse i LCD-bindere	26
3.4. Grænsezoner	29
3.4.1. Grænsezoner	29
3.4.2. Grænsezoner i cementbaserede kompositmaterialer	31
3.4.2.1. Grænsezoner mellem tilslagspartikler og binder	32
3.4.2.2. Grænsezoner i binderen	38
3.4.2.3. Grænsezonernes indvirkning på struktur og egenskaber	41
3.5. Porestruktur	43
3.5.1. Porestruktur	43
3.5.2. Porestruktur i cementbaserede materialer	43
3.5.3. Karakterisering af porestruktur i cementbaserede materialer	45
3.6. Mekaniske egenskaber	49
3.6.1. Densitet	50
3.6.2. Styrke	50
3.6.3. Elasticitetsmodul	59
3.6.4. Svind	62
3.6.4.1. Svind forårsaget af kapillarkræfter	63
3.6.4.2. Svind forårsaget af mindsket disjoining pressure mellem tætliggende partikler	66
3.6.4.3. Svind i bindemidler	68
3.6.5. Frostmodstand	71
3.7. Livscyklusanalyse	75
3.7.1. Livscyklusanalyse for konventionel-, Densit®- og LCD-beton	77
3.7.1.1. Livscyklusbeskrivelse	77
3.7.1.2. Energi/ressourcevurdering	80
3.7.1.3. Miljøvurdering	84
3.7.1.4. Arbejdsmiljøvurdering	87
4. Faseligevægt for H ₂ O	91
4.1. Fasediagrammer	91
4.2. Termodynamik vedrørende faseligevægt - Gibbs' fri energi	93

4.3. Faseligevægt mellem is og vand	96
4.3.1. Faseligevægt mellem vand og is i bulk som funktion af p og T	96
4.3.2. Ligevægt mellem vand og is i porer	98
4.3.3. Diskussion vedrørende is-vand-faseligevægt i fine porer	106
4.4. Faseligevægt mellem vand og vanddamp i fine porer	109
5. Materialer	113
5.1. Råmaterialer	113
5.2. Blandinger	116
5.2.1. Bindemidler	116
5.2.2. Mørtler	118
5.3. Blandings- og udstøbningsprocedurer	122
5.3.1. Bindemidler	122
5.3.2. Mørtler	123
5.4. Forsøg	124
6. Forsøg	125
6.1. Lavtemperatur Mikrokolorimetri	125
6.1.1. Kapillar-frysning	126
6.1.2. Forsøgsbeskrivelse	128
6.1.3. Beregningsprincip	129
6.1.4. Antagelser ved konventionelle CAL-forsøg	135
6.1.5. Forsøgsresultater	136
6.1.6. Diskussion af forsøg og antagelser	163
6.1.7. Diskussion af forsøgsresultater	169
6.2. Sorptionsisotermer	177
6.2.1. Forsøgsbeskrivelse	177
6.2.2. Forsøgsresultater	178
6.2.3. Diskussion af usikkerheder ved forsøget	180
6.2.4. Diskussion af forsøgsresultater	180
6.3. Flydemålinger	183
6.3.1. Formål med forsøget	183
6.3.2. Forsøgsfilosofi	183
6.3.3. Forsøgsbeskrivelse	185
6.3.4. Diskussion af usikkerheder ved forsøget	186
6.3.5. Resultater	187
6.3.6. Diskussion af forsøgsresultater	192
6.4. Trykstyrke	195
6.4.1. Forsøgsresultater	195
6.4.2. Diskussion af usikkerheder ved forsøget	205
6.4.3. Diskussion af forsøgsresultater	205
6.5. Elasticitetsmodul	207
6.5.1. Forsøgsbeskrivelse	208
6.5.2. Forsøgsresultater	209
6.5.3. Diskussion af usikkerheder og fejl i forsøget	217
6.5.4. Diskussion af forsøgsresultater	217
6.6. Udtørringssvind	227
6.6.1. Forsøgsbeskrivelse	227
6.6.2. Forsøgsresultater	229
6.6.3. Diskussion af fejlkilder ved forsøget	236
6.6.4. Diskussion af usikkerheder ved forsøget	236
6.6.5. Diskussion af forsøgsresultater	236
6.7. Hydratiseringssvind	241
6.7.1. Forsøgsbeskrivelse	242
6.7.2. Forsøgsresultater	244

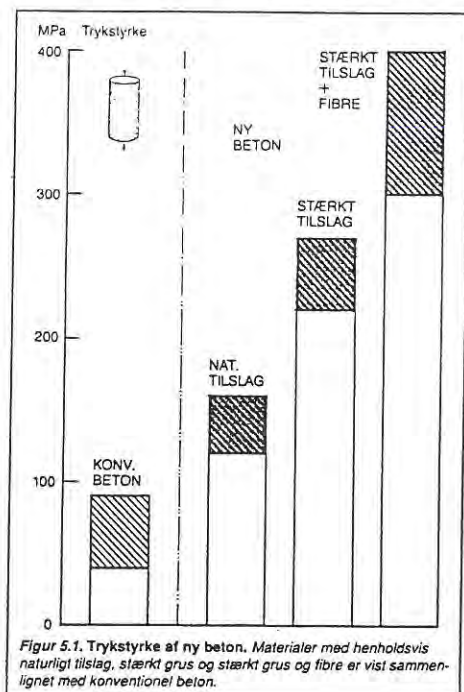
6.7.3. Diskussion af usikkerheder og fejlkilder ved forsøget	253
6.7.4. Diskussion af forsøgsresultater	257
6.8. Holdbarhed ved frost/tø-påvirkning	261
6.8.1. Forsøgsbeskrivelse	261
6.8.2. Forsøgsresultater	262
6.8.3. Diskussion af usikkerheder og fejl i forsøget	267
6.8.4. Diskussion af forsøgsresultater	268
6.9. Korrosionsmodstand	273
6.9.1. Forsøg på FORCE Institutterne	274
7. Diskussion	279
8. Konklusion - Forsøg/teori	287
9. Projektforløb	289
10. Videre arbejde	291
11. Litteraturhenvisninger	293
Appendices	297

1. Indledning.

Betons egenskaber er i væsentlig grad bestemt af egenskaber af bindemidlet, der sammenlimer sand- og stenpartiklerne. I konventionel beton er bindemidlet konventionel cementpasta baseret på cement og vand. Konventionel cementpasta er moderat tæt med v/c-tal f.ex. 0,4 - 0,5 svarende til pakningstæthed 0,44 - 0,39 i frisk, ikke-hærdet tilstand, ligesom porestrukturen i konventionel cementpasta ikke er ekstrem tæt.

Konventionel beton har trods mange gode egenskaber sine begrænsninger hidhørende fra cementpastaens porøsitet og øvrige strukturkarakteristika og fra det forhold, at cementens hydratiseringsprodukter er hygroskopiske. Det medfører, at beton normalt ikke uden særlige forholdsregler - luftindblanding - er frostsikker, og udviser fugtbetingede bevægelser - svind - der ofte resulterer i revnedannelse og ødelæggelser.

Med start i 1978 udviklede Aalborg Portland A/S¹ et nyt materialekoncept, Densit®-familien, der bygger på bindemidler, hvor cementpartikler er pakket ekstremt tæt, og hvor yderligere omkring 20 - 30 vol-% 0,1 - 0,2 μm ultrafine partikler er anbragt mellem de tæt pakkede cementpartikler. Typisk pakningstæthed i Densit®-bindemidler er 0,65 - 0,75 i frisk tilstand. Med dette koncept opnåes fremragende materialer, f.ex. "beton", der er absolut frostsikker og udviser trykstyrke fra 120 - 150 MPa - og op til 260 MPa med særlig stærkt tilslag - mod 60 - 80 MPa for konventionel højstyrkebeton, se figur 1.1.



Figur 1.1. Trykstyrke af ny beton sammenlignet med trykstyrke af konventionel beton. I den ny beton er anvendt henholdsvis naturligt tilslag, stærkt tilslag og stærkt tilslag + fibre. Fra Bache [1].

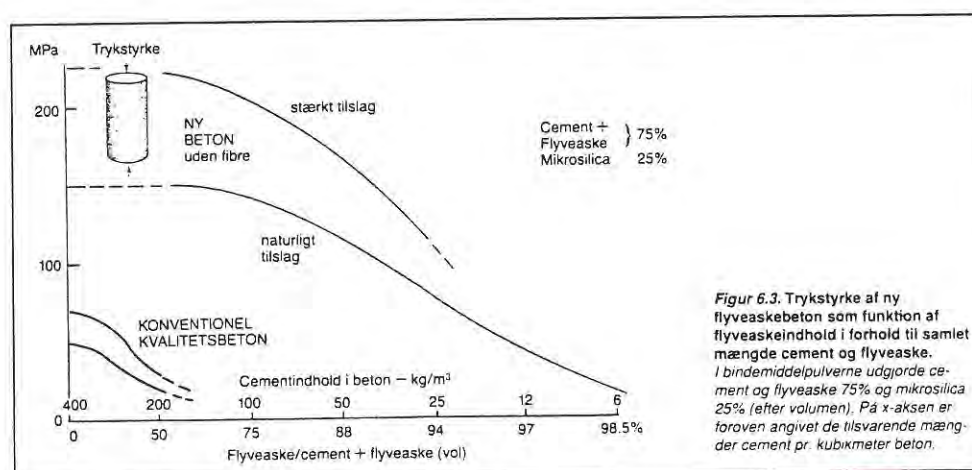
¹ Aalborg Portland A/S er en dansk cementfabrik. Hovedaktiviteten for Aalborg Portland A/S er fremstilling af cement. På "Cement- og Betonlaboratoriet", CBL, som er en del af Aalborg Portland A/S, er hovedaktiviteten forskning, udvikling og prøvning for Aalborg Portland A/S og dets datterselskaber. Således foregår der prøvning og kontrol af brændsel og råmaterialer, færdigproducerede cementer samt betoner. Endvidere udvikles og afprøves nye typer af cementer og betoner.

Fra ca. 1989 har Aalborg Portland A/S udviklet helt nye bindemidler med ekstremt lave cementindhold. Bindemidlerne er baseret på Densit®-konceptet, men en del af cementpartiklerne er erstattet med andre fine partikler af cementfinhed. De fine og ultrafine partikler er arrangeret i tæt pakning. Den tætte struktur sammenlimes af de jævnt fordelte cementpartikler. Materialerne benævnes her LCD-materialer - lavcement Densit.

LCD-konceptet er bredt p.g.a., at en ny frihedsgrad til design af "mikroegenskaber" er inkorporeret i bindemidlet i og med, at de fine partikler, der erstatter en del af cementen kan vælges til at skabe specifikke egenskaber. Aalborg Portland A/S har således demonstreret og patentanmeldt interessante materialer med bindemidler med høj slidstyrke samt magnetiske bindemidler. Materialerne indgår i nyudvikling af cementbaserede elektriske og magnetiske maskiner.

For den mere konventionelle anvendelse af LCD-materialer baseres bindemidlet på kendte konventionelle komponenter såsom Portland cement, flyveaske (fine partikler) og mikrosilika (ultrafine partikler) i tæt pakning. Flyveaske og mikrosilika udgør en væsentlig andel af bindemidlet i forhold til konventionel anvendelse af flyveaske og mikrosilika i cementpasta.

Tidligere forsøg på Aalborg Portland A/S har demonstreret meget lovende egenskaber hos de nye betoner med meget lavt cementindhold. Således har materialerne, hvor op til 75 vol-% af cementen er erstattet med flyveaske, styrker svarende til Densit®-materialer. LCD-materialerne har et mindre svind og en mindre varmeudvikling end Densit®-materialerne. Styrken af LCD-materialerne er vist i figur 1.2. Her er endvidere til sammenligning vist trykstyrke af konventionelle betoner.



Figur 1.2. Trykstyrke af nye betoner baseret på bindemidler, hvor en del af cementen er erstattet med flyveaske. I figuren er således vist trykstyrker for materialer, hvor op til 98,5 vol-% af cementen er erstattet af flyveaske. Fra Bache /1/.

Det nye materialekoncept indeholder imidlertid også interessante materialer med ned til kun 2-3 vol-% cement af cement + flyveaske. Disse materialer har trods det ekstremt lille cementindhold forbløffende høje styrker, men vil ikke uden videre kunne indgå i kon-

ventionel anvendelse.

Materialefremstillingen er på visse områder anderledes end for konventionel beton - bl.a. mere effektiv dispergering og blanding, og mere selektiv materialeudvælgelse - men er principielt simpel. Således er blanding og udstøbning som for konventionel beton, idet vi også her spænder fra letflydende selvnivellerende materialer til stive materialer til f.ex. betonvarer.

Der forelå ved projektets start undersøgelser af diverse egenskaber, bl.a styrke, E-modul og frostmodstand for et spektrum af LCD-materialer. Ligeledes er tidligere fremsat ikke-verificerede hypoteser og teorier vedrørende LCD-materialernes struktur og egenskaber.

Nærværende erhvervsforskerprojekt blev iværksat for at få et dybere kendskab til struktur og egenskaber og herunder at undersøge, hvorvidt LCD-materialernes struktur og egenskaber følger de teoretiske principper bag designet af materialekonceptet. Erhvervsforskerprojektet begrænser sig til at omhandle LCD-materialer baseret på bindemidler bestående af cement, flyveaske og mikrosilika.

2. Formål.

Erhvervsforskerprojektet omhandler undersøgelser af tætte bindemidler med flyveaske og mikrosilika og med lave indhold af cement. Materialerne benævnes her LCD-materialer - lavcement Densit - p.g.a. parallellerne til Densit®-bindemidlerne. LCD-bindemidlerne er en videreudvikling af konceptet for Densit®-bindemidler. Densit® er opbygget af cementpartikler i tæt pakning og ultrafine partikler (f.ex. mikrosilika med partikelmiddelstørrelse 0,1 μm) i tæt pakning i hulrummene mellem cementpartiklerne. I LCD-bindemidler er en væsentlig del af cementpartiklerne erstattet med andre partikler af cementfinhed.

Som oplæg til projektet foreligger der undersøgelser af diverse egenskaber, bl.a. styrke, E-modul og frostmodstand, for et spektrum af LCD-materialer, ligesom der foreligger ikke-verificerede hypoteser og teorier for materialernes struktur og relationer mellem struktur og egenskaber.

Erhvervsforskerprojektets formål er, med henblik på en overordnet kortlægning af LCD-materialerne, at få et dybere kendskab til struktur og egenskaber, samt herunder at undersøge, hvorvidt struktur og egenskaber følger de teoretiske principper.

Der undersøges et bredt spektrum af bindemidler, hvori de fine partikler udover cement udgøres af flyveaske. Der undersøges LCD-bindemidler med et fastholdt mikrosilika-indhold på 25 vol-% af binderpartiklerne, hvor cementindholdet varieres fra 1,5 til 50 vol-% af finpartikeldelen, som udgøres af cement og flyveaske. Desuden undersøges referencematerialer (Densit®) med 100 vol-% cement i finpartikeldelen, altså uden flyveaske.

Effekten af indholdet af mikrosilika undersøges i blandinger med fastholdt cementindhold på 25 vol-% af finpartiklerne og med et mikrosilika-indhold fra 5 til 30 vol-% af binderpartiklerne. Forsøgene med LCD-materialerne suppleres med forsøg med bindemidler helt uden mikrosilika.

LCD- og Densit®-konceptet er betinget af en stor tæthed og homogenitet opnået ved en effektiv dispergering af de friske materialer med relativt store mængder dispergeringsmiddel. Betydningen af dispergeringsmidlerne illustreres i en forsøgsserie, hvor indholdet af dispergeringsmiddel i materialerne er reduceret i forhold til en reference LCD-blanding.

Ved strukturanalyserne gøres der brug af diverse indirekte målemetoder, der giver informationer om indholdet og tilstanden af porevandet i bindemidlerne som funktion af porestørrelsen. Ved lavtemperatur-mikrokalorimetri udnyttes sammenhængen mellem frysepunktssænkning af vandet og porestørrelsen. Ved sorptionsforsøg udnyttes relationen mellem porestørrelse og relativ fugtighed.

De forskellige LCD-bindemidlers indflydelse på mekaniske egenskaber, såsom styrke og elasticitetsmodul, undersøges. Ligeledes undersøges betydningen af partikelsammensætningen i LCD-bindemidlerne for udtørringssvind og holdbarhed overfor frostpåvirkning på mørtelemner. Udover værdien i kortlæggelsen af egenskaberne af materialerne bidrager undersøgelserne af egenskaberne sammen med øvrige analyser til et overordnet billede af materialestrukturen.

I et vist beskedent omfang følges struktur- og egenskabsudviklingen i den tidlige fase af hydratiseringen. Blandt andet undersøges hydratiseringssvindet fra udstøbnings tidspunktet

Formål

til efter ca. 2-3 uger.

Der anvendes i projektet traditionelle målemetoder til struktur- og egenskabsundersøgelserne, og målemetodernes egnethed til analyse af de tætte og finporøse materialer vurderes.

3. LCD-bindemidler.

3.1. Materialekoncept.

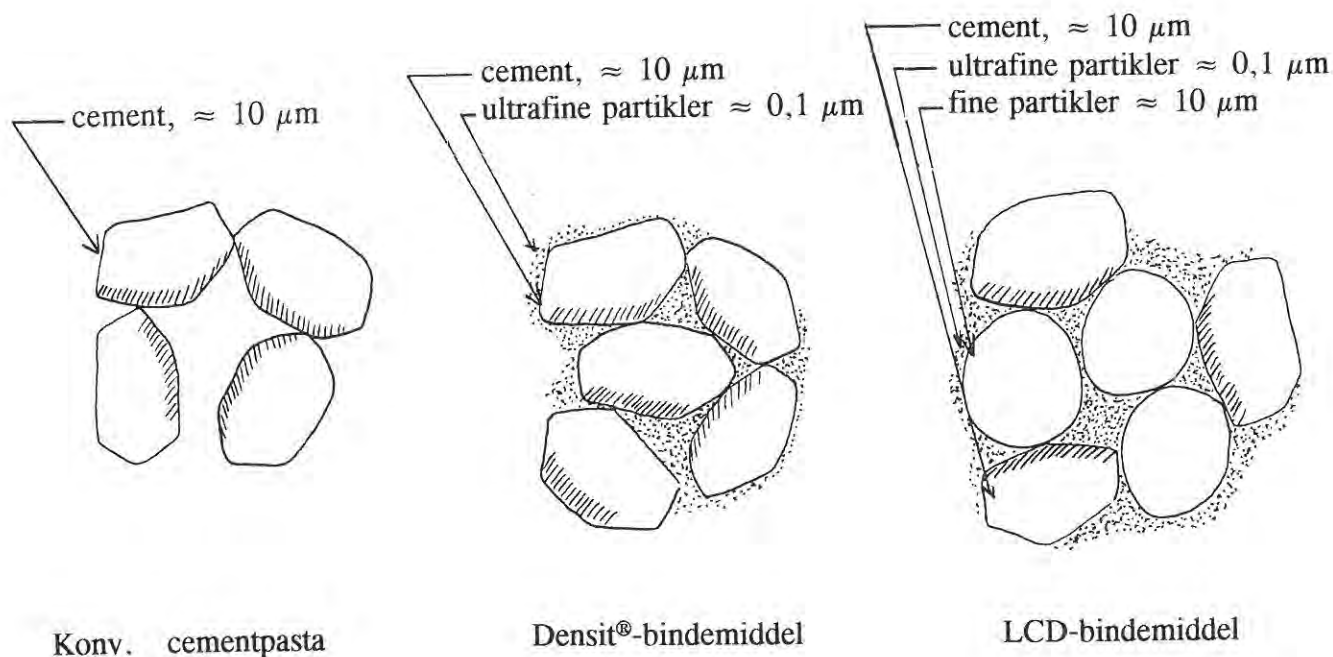
Materialekonceptet for nye "Lavcement-Densit-bindemidler" (LCD-bindemidler) er baseret på konceptet for Densit®-bindemidler. Densit®-bindemidler består af cement og ultrafine partikler (mikrosilika) arrangeret i en tæt og homogen pakning. I LCD-bindemidler erstattes en del af cementen med andre partikler af cementfinhed.

LCD-bindemidler består således af fine partikler (gennemsnitsstørrelse $\approx 10 \mu\text{m}$) og ultrafine partikler (gennemsnitsstørrelse $\approx 0.1 \mu\text{m}$) arrangeret tæt og homogent. De fine partikler kan være flyveaskepartikler, særlig slidstærke partikler (f.ex. Al_2O_3), magnetiske partikler (f.ex. magnetiserbare jernpartikler) eller partikler med optiske egenskaber (f.ex. forskellige pigmenter). De ultrafine partikler kan være f.ex. mikrosilika. Strukturen dannet af disse partikler sammenlimes af hydratiseringsprodukter fra cementpartikler (gennemsnitsstørrelse $\approx 10 \mu\text{m}$), som er homogent fordelt i binderen.

To væsentlige forskelle mellem på den ene side konventionelle cementbaserede materialer og på den anden side Densit®- og LCD-materialer er, at partiklerne i de sidstnævnte materialer fremstillet efter ny teknologi er pakket tættere end i konventionelle materialer, hvorved partikelgeometrien udnyttes bedre. En tættere partikelpakning er opnået ved dispergering¹ af partiklerne - overfladekræfterne er overvundet. I konventionelle materialer hindres udnyttelse af partikelgeometri p.g.a. overfladekræfter mellem partiklerne. Overvindelse af overfladekræfter mellem partikler opnås ved anvendelse af kemiske dispergeringsmidler.

De ultrafine partikler udfylder hulrummene mellem de fine partikler. Det betyder, at der i frisk tilstand kan opnås tættere materialer med et væsentligt reduceret vandindhold i forhold til konventionelle materialer. Den tættere struktur i frisk tilstand vil afbildes i slutstrukturen efter hydratisering, således at slutproduktet får en tæt struktur. Figur 3.1.1 viser princippet i partikelpakningen i frisk, ikke-hydratiseret tilstand i h.h.v. konventionel cementpasta, Densit®-binder og LCD-binder.

¹ Dispergerede partikelsystemer henviser til systemer, hvor partiklernes overfladekræfter bevirker en lille indre modstand mod indbyrdes bevægelse i forhold til de ydre påvirkninger; partiklerne kan let bevæges i forhold til hinanden. Med veldispergeret menes, at overfladekræfterne mellem partiklerne er overvundet så meget, som det er muligt med anvendelse af et givent dispergeringsmiddel. Iflg. fremmedordbog: dispergere = adsprede.



Figur 3.1.1.
 Principiel opbygning af h.h.v. konventionel cementpasta, Densit®-binder og LCD-binder. LCD-binder er illustreret med tre komponenter: cement, flyveaske og mikrosilika. Illustrationen henviser til friske bindemidler før hydratisering. Den tætte struktur i Densit® og LCD-materialer skyldes dels en tættere pakning af de fine partikler, cement og flyveaske, og dels en tæt pakning af ultrafine partikler, mikrosilika, mellem de fine partikler, opnået ved anvendelse af dispergeringsmiddel.

Ved at ændre partikelsammensætningen i materialerne, er det muligt at styre materialernes egenskaber. Det er muligt at fremstille f.ex. materialer med høj slid styrke, materialer med magnetiske egenskaber eller forskellige farver ved at ændre arten af fine partikler i materialet.

3.1.1. Hvorfor erstatte dele af cementen med andre partikler ?

Nogle af årsagerne til at lave materialer, hvor en del af cementen er erstattet af andre partikler er, at det er teknologisk, miljømæssigt, og evt. økonomisk fordelagtigt. Teknologiske fordele kan f.ex. være at uønskede egenskaber, som kan tilskrives cementen, f.ex. varmeudvikling og hydratiseringssvind, kan reduceres ved at erstatte dele af cementen med andre partikler. Ved at erstatte en del af cementen med specialpartikler, f.ex. slidstærke partikler, kan opnås materialer med specielegenskaber.

Miljømæssige fordele kan opnås ved anvendelse af LCD-materialer frem for enten konventionelle- eller Densit®-materialer, idet energiforbruget og emissioner forbundet med LCD-materialer er mindre end for konventionelle cementbaserede materialer og Densit®-materialer. LCD-materialer kan betragtes som mere miljøvenlige og ressourcebesparende end konventionelle- og Densit®-materialer under forudsætning af, at efterspørgslen efter flyveaske og mikrosilika er mindre end den mængde, der er til rådighed som affaldsprodukt.

Ved anvendelse af affaldsmaterialer, såsom flyveaske og mikrosilika, i LCD-materialerne må det formodes, at der vil være en økonomisk fordel forbundet hermed, idet materialerne da kan sælges til en lavere, mere konkurrencedygtig pris.

Nogle LCD-bindere har et ekstremt lille cementindhold - f.ex. 1,125 vol-% af binderpartiklerne (ca. 6 kg cement pr. m³ beton) svarende til at 98,5 vol-% af cementen er erstattet af andre partikler. LCD-bindere med ekstremt lave cementindhold, $\approx < 12,5$ vol-% af cement+flyveaske, er ikke relevante inden for konventionel anvendelse af betonmaterialer. De er med hensyn til egenskaber som styrke og stivhed end ikke af klasse som konventionel beton p.g.a. stor mangel på hydratiseringsprodukter. De kan imidlertid have forskningsmæssige interessante aspekter, f.ex. keramiske eller syrebestandige materialer, jvnf. Bache. De anvendelsesmæssige aspekter for LCD-materialerne med ekstremt lille cementindhold er ikke nærmere behandlet i projektet.

Selv om op til 75 vol-% af cementen erstattes med andre partikler (flyveaske), er det muligt at fremstille materialer, som er af samme klasse som Densit®-materialer med hensyn til styrke og stivhed, og på nogle områder har forbedrede egenskaber, f.ex. med hensyn til svind og varmeudvikling. LCD-betoner, hvor 94 vol-% af cementen er erstattet med flyveaske, har styrker op til 80 - 100 MPa.

Såvel Densit®- som LCD-materialer med højt cementindhold, ca. > 25 vol-% af cement+flyveaske, giver på grund af et højere styrkeniveau mulighed for konstruktioner med et mindre materialeforbrug end ved anvendelse af konventionel beton. Det kan åbne for arkitektoniske nye muligheder med f.ex. slankere konstruktioner og større spændvidder.

3.1.2. Blandings-, udstøbnings- og hærdebetingelser.

LCD-materialerne kan udnytte en mere effektiv udvælgelse af råmaterialerne med hensyn til størrelse, form, gradering og specialegenskaber i forhold til konventionelle materialer. Ved at vælge partiklerne med passende partikelspring kan man sikre bl.a. høj pakningstæthed. Partikelformen indvirker dels på pakningstætheden og dels på vedhæftningsevnen i grænsezoner, hvilket kan udnyttes ved udvælgelse af partiklerne. Runde partikler giver større pakningstæthed end kantede partikler, men kantede partikler vil ofte bevirke en bedre vedhæftning i grænsezonerne.

Af hensyn til opnåelse af homogenitet er en effektiv blanding nødvendig. Dels skal sikres en effektiv vædning af dispergeringsmidlet, så det opløses og virker dispergerende, dels skal partiklerne fordeles jævnt i hele blandingen. Blandetiden for LCD-materialer er længere end for konventionelle betoner. I laboratoriet blandes de tørre materialer typisk i 1 minut, hvorefter vandet tilsættes og der blandes yderligere i ca. 10 minutter. I de første par minutter er blandingen meget tør, hvorefter den "slår om" og bliver letflydende, når dispergeringsmidlet begynder at virke.

På grund af den tætte struktur i LCD-materialerne og den lille cementmængde i visse af materialerne, kan en fremskyndelse af hydratiseringen ved at øge hærde temperaturen, bevirke en mindre effektiv transport af hydratiseringsprodukterne ud mellem partiklerne. Hydratiseringsprodukterne skal i cementfattige systemer transporteres over en længere afstand, i hvilken de "bruges" undervejs som bindemiddel. Med øget afstand fra cementpartiklerne mindskes mængden af bindemiddel, der er til rådighed. Bindemiddelmængden vil derfor blive inhomogent fordelt. Effekten kan være selvforstærkende, idet hydratiseringsprodukterne nær cementpartiklerne kan blokere for videre transport af hydratiseringsprodukter. Ved høje temperaturer hydratiserer cementen hurtigere, og inhomogeniteten af hydratiseringsprodukterne øges. Hærdning ved normal temperatur ($\approx 20^\circ\text{C}$) i længere tid bevirker en finporøs struktur med færre og mindre porer i materialerne.

3.1.3. Anvendelse af LCD-materialer.

Materialer fremstillet efter ny teknologi, såsom Densit®- og LCD-materialer, tillader nye anvendelser sammenlignet med konventionelle cementbaserede materialer, hvilket bl.a. beror på den brede vifte af materialesammensætninger. Ved at udvælge delmaterialerne efter ønskede egenskaber, er det muligt at fremstille materialer med specialegenskaber.

Forbedrede mekaniske egenskaber (f.ex. styrke og stivhed) i LCD-materialerne med højt cementindhold (mindre end ca. 75 vol-% cement erstattet med andre partikler) i forhold til konventionel beton giver nye konstruktions-muligheder. Som eksempel kan nævnes slankere konstruktioner eller tyndvæggede konstruktioner med uændrede ydre dimensioner.

LCD-materialer med lavt cementindhold vil have fordele i forhold til konventionel beton og Densit®-materialer i konstruktioner, hvor der stilles særlige krav til et lille hydratiseringssvind eller til en lille varmeudvikling, f.ex. store massive konstruktioner.

3.1.4. Virkeliggørelse af LCD-materialer.

LCD-materialer vil f.ex. kunne markedsføres som et færdigt bindemiddelpulver indeholdende såvel binderpartiklerne (flyveaske, mikrosilika og cement) som dispergeringsmiddel i pulverform.

Det vil indebære en enkel arbejdsgang på de enkelte blandeværker, hvis kun ét pulver skal håndteres til en blanding. Samtidig vil et færdigblandet binderpulver mindske risikoen for fejl p.g.a. fejldosering.

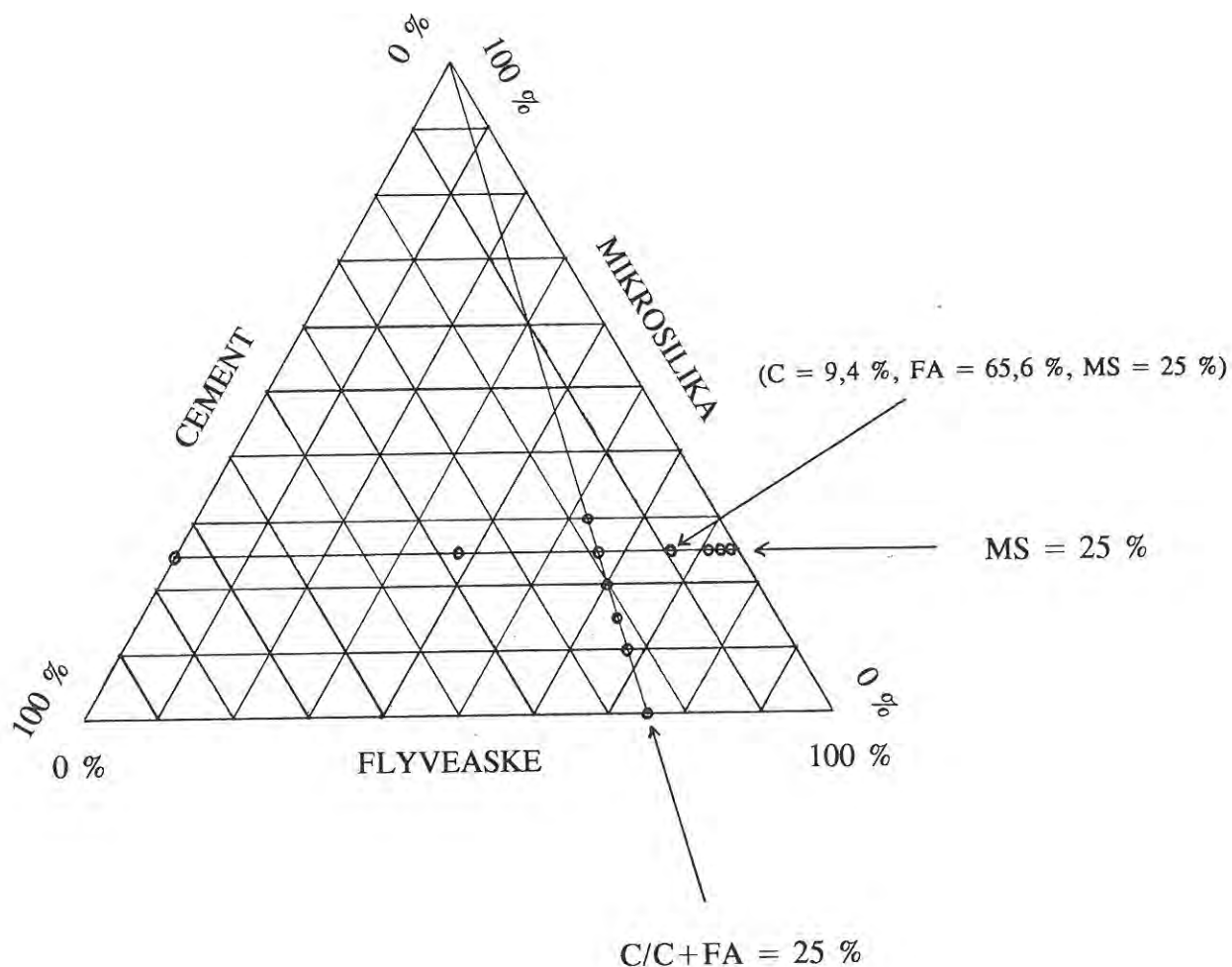
Omfattende anvendelse af materialer med et så væsentligt øget forbrug af alternative råmaterialer og med væsentlig højere styrker end konventionel beton skaber behov for lovgivning/normer, der tager hensyn til den nye teknologi. Muligheden for anvendelse af de nye materialer vil herved ligestilles med konventionelle materialer.

3.1.5. Materialer undersøgt i projektet.

LCD-materialerne spænder vidt med hensyn til sammensætning, og således også med hensyn til egenskaberne.

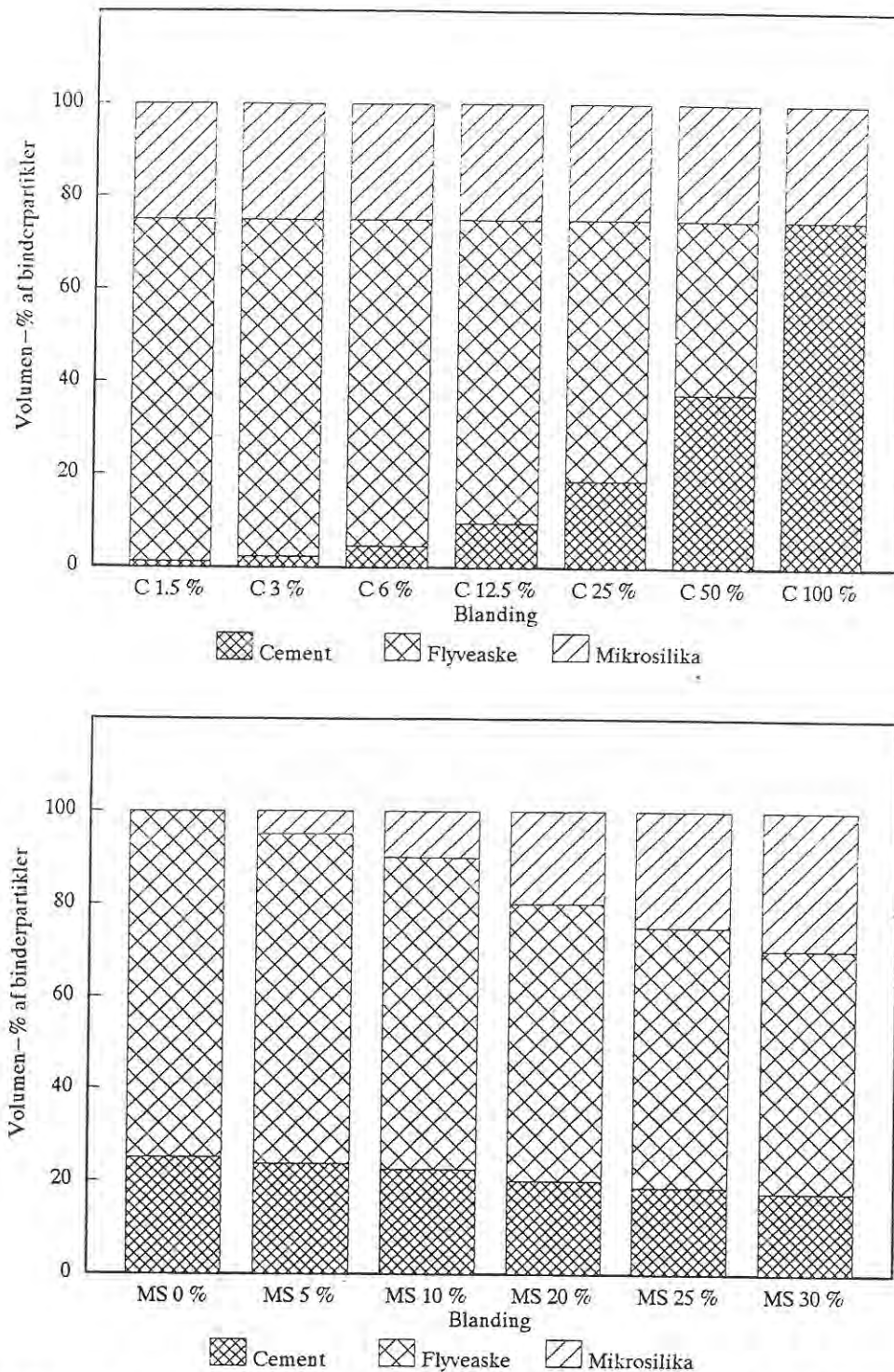
Materialerne, der indgår i dette projekt kan inddeles i to vifter af materialer. Den ene vifte omfatter LCD-materialer med varieret indhold af cement i finpartikeldelen, hvor indholdet af mikrosilika fastholdes på 25 vol-% af binderpartiklerne. Cementindholdet varierer fra 1,5 - 100 vol-% af cement + flyveaske. Den anden vifte omfatter bindere til undersøgelse af LCD-materialernes følsomhed overfor bindersammensætning mod områder, der ligger på grænsen af at være LCD-materialer. Materialerne undersøges med henblik på følsomhed overfor grad af dispergering, spændende fra gode veldispergerede LCD-materialer til ikke-dispergerede materialer med LCD-partikelsammensætning C 25 % og MS 25 %. De ikke-dispergerede materialer tilhører ikke LCD-familien af tætte, homogene materialer. Indholdet af dispergeringsmiddel (pulver) varierer fra 0 til 4,43 vol-% af binderpartikelvolumen. Følsomheden overfor ændring af indholdet i mikrosilika i binderen undersøges. Bindere med et mikrosilikaindhold på 0 vol-% til 30 vol-% af binderpartiklerne undersøges. I disse udgør cementen 25 vol-% af cement + flyveaske. Førstnævnte kommer ikke ind under LCD-konceptet.

Med denne angrebsvinkel til projektet søges at få større kendskab til materialernes begrænsninger - hvor følsomme er materialerne overfor f.ex. ændring i partikelsammensætning eller indhold af dispergeringsmiddel med hensyn til egenskaber og struktur? Figur 3.1.2 illustrerer partikelsammensætningen i LCD-binderne, der er analyseret i projektet.



Figur 3.1.2. Trekantsdiagram til illustration af partikelsammensætningen af LCD-binderne der er analyseret i projektet med tilhørende betegnelse af de enkelte bindere. Der er i diagrammet optegnet linier svarende til h.h.v. 25 vol-% mikrosilika af partiklerne (vandret linie) og 25 vol-% cement af cement + flyveaske (skrå linie). Sidstnævnte linie deler de vandrette linier i diagrammet i forholdet 1:3 svarende til 1 del cement og 3 dele flyveaske.

Partikelsammensætningen af LCD-binderne illustreres i figur 3.1.3 på en anden måde.



Figur 3.1.3. Volumetrisk partikelsammensætning i LCD-bindere der er analyseret i nærværende projekt. C-prøver har et mikrosilikaindhold på 25 vol-% af binderpartiklerne. Cementindholdet i MS-prøverne er 25 vol-% af cement + flyveaske.

Yderligere beskrivelse af blandinger samt fremstillingsprocedure findes i kapitel 5. Blanderecepter for bindemidler og mørtler, der er fremstillet i projektet, fremgår af bilag.

3.2. Dispergering.

Overfladekræfter optræder i mange sammenhænge i forbindelse med materialers opførsel. Bl.a. virker der mellem elektrisk neutrale partikler svage tiltrækningskræfter af elektrisk art. Tiltrækningskræfterne opstår som et resultat af manglende udligning af frastødende og tiltrækkende intermolekylære kræfter p.g.a. dannelse af elektriske dipoler. Tiltrækningskræfterne bevirker en låsning af partiklerne. Denne kraftmæssigt betingede effekt behandles i det følgende, hvor geometrisk betinget låsning ikke medtages.

Tiltrækningen mellem partiklerne afhænger af afstanden mellem partiklerne. Jo større afstand mellem partiklerne, jo mindre tiltrækningskraft virker der imellem dem. Partikelstørrelsen indvirker ligeledes på størrelsen af tiltrækningen mellem partiklerne. Med mindsket partikelstørrelse øges tiltrækningen mellem partiklerne. I friske bindemidler betyder det, at jo mindre partiklerne er, jo nemmere låser de sammen. Endvidere er det i friske bindemidler afgørende for størrelsen af de tiltrækkende overfladekræfter, om systemet er helt eller delvist væskemættet. I et helt væskemættet system er overfladekræfterne mellem partiklerne mindre end i et tilsvarende delvist væskemættet system. Det skyldes, at der i et delvist væskemættet partikelsystem yderligere virker tiltrækning mellem partiklerne p.g.a. kapillarkræfter i væskemenisker. Såvel effekten fra partikelstørrelse som væskemætningen af systemet fremgår af figur 3.2.1, hvor den teoretiske trækstyrke for partikelsystemer opbygget af ens kugler i h.h.v. et væskemættet system og et delvist væskemættet system er vist.

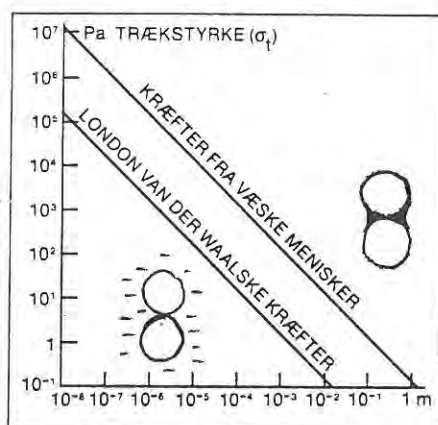
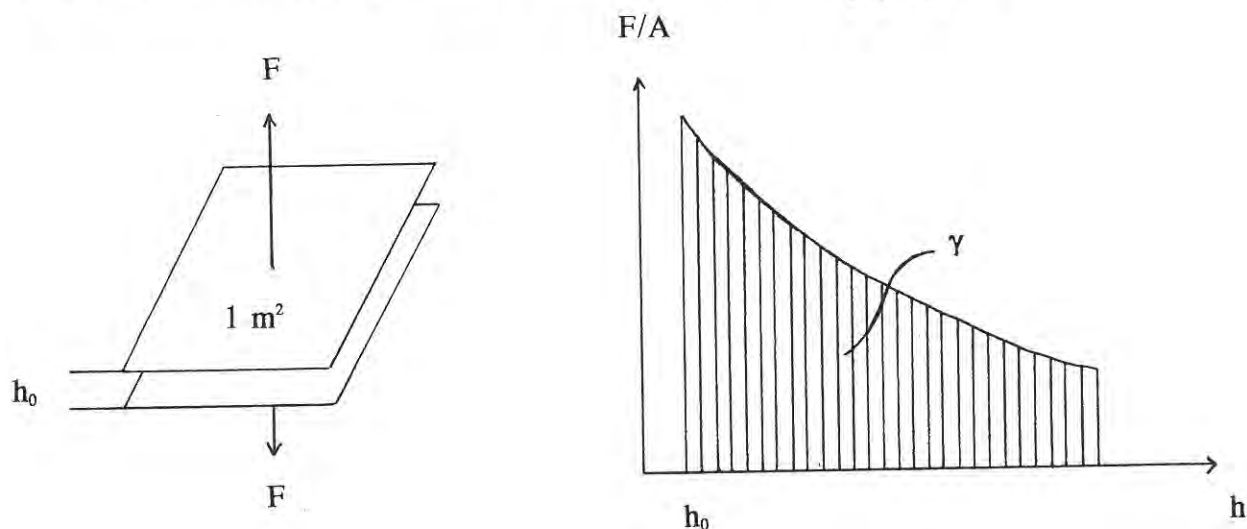


Fig. 11. Teoretisk trækstyrke af partikelmateriale opbygget af ens kugler i regelmæssigt arrangement holdt sammen af henholdsvis kapillarkræfter og London van der Waalske kræfter. Bache [6].

Figur 3.2.1. Figuren illustrerer effekten af partikelstørrelsen i forbindelse med overfladekræfter mellem partiklerne vist som trækraft mellem kugleformede partikler som funktion af partikelstørrelsen. Fra Bache [2].

Overfladeenergi, γ , mellem faststofoverflader i nærkontakt, defineres som det arbejde, der kræves for at adskille to parallelle planer med enhedsareal fra afstanden h_0 til ∞ . Over-

fladeenergien bestemmes ved at summere overfladekræfterne, $\gamma = \int_{h_0}^{\infty} \frac{F}{A} dh$.

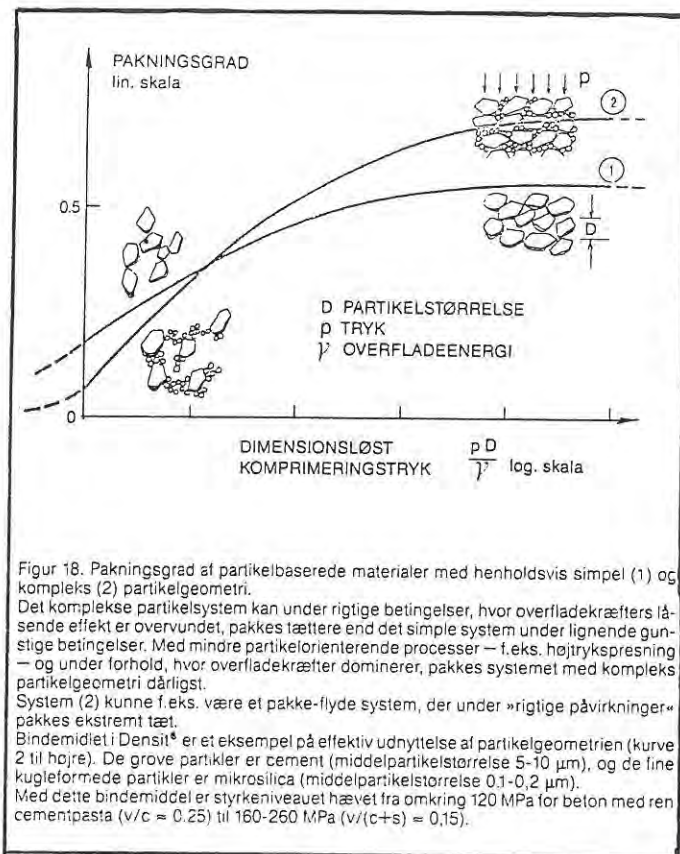


Figur 3.2.2. Overfladeenergi, γ , mellem faststofoverflader i nærkontakt, defineres som det arbejde, der kræves for at adskille to parallelle planer med enhedsareal fra afstanden h_0 til ∞ .

De låsende overfladekræfter kan udtrykkes som en proportionalitet mellem overfladeenergien, γ , og partikeldiameteren, d ; $F_\gamma \propto \gamma d$. For kugleformede partikler er overfladekræfterne F_γ bestemt ved $F_\gamma = \pi d \gamma$, som bl.a. er udledt af Deryagin /49/. Ydre påvirkninger kan udtrykkes som en proportionalitet mellem den påsatte spænding og arealet; $F_y \propto p d^2$.

For at opnå en bevægelse af partiklerne skal de ydre påvirkninger overvinde den indre modstand, her i form af overfladekræfter, dvs. $F_y > F_\gamma$. Forholdet mellem de ydre påvirkninger på systemet og den indre modstand i partikelsystemet fortæller om graden af overvindelse af indre modstand, $p d / \gamma$. Jo større værdi af $p d / \gamma$, jo mere er overfladekræfterne overvundet. Effekten af overfladekræfterne ses at stige med mindre partikelstørrelse samt med øget overfladeenergi, som er materialeafhængig.

Partikelpakningen er afhængig af, i hvor høj grad overfladekræfterne er overvundet. Det vises i figur 3.2.3, hvor pakningsgraden er vist som funktion af $p d / \gamma$.



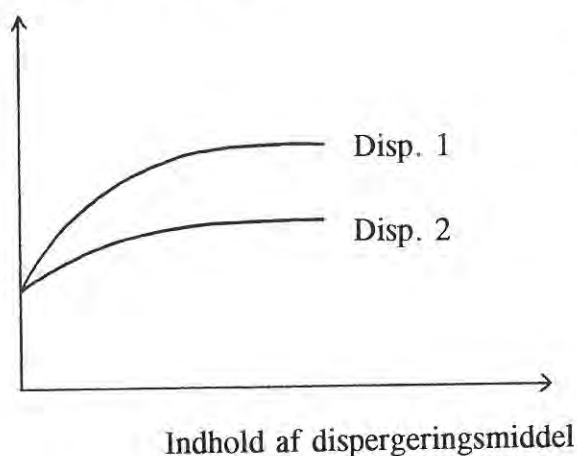
Figur 3.2.3. Pakningsgrad som funktion af den dimensionsløse størrelse pd/γ . Det ses, at en høj pakningsgrad kan opnås ved en stor værdi af pd/γ , dvs. hvor overfladekræfterne er overvundet. En stor værdi af pd/γ fås ved enten stor mekanisk påvirkning, stor partikelstørrelse eller lille overfladeenergi. Fra Bache /29/.

I partikelsystemer bestående af ultrafine mikrosilikapartikler er effekten af overfladekræfter ca. 100 gange større i forhold til i systemer med partikler af cementfinhed. I LCD-partikelsystemer med store mængder af ultrafine partikler mindskes effekten af overfladekræfterne ved at sikre helt væskemættede systemer samt ved at anvende dispergeringsmidler - såkaldte superplastificeringsstoffer. Samme effekt ville kunne opnås ved store mekaniske påvirkninger. Imidlertid ønskes LCD-materialerne fremstillet under moderate påvirkninger svarende til fremstilling af konventionelle cementbaserede materialer.

Hvis overfladekræfterne ikke overvindes i systemer med store mængder ultrafine partikler, opnås ikke tæt struktur. Det afspejles i materialernes egenskaber, f.ex. styrken. Veldispergerede materialer kan opnå væsentlig styrkeforøgelse ved tilsætning af store mængder ultrafine partikler, mens ikke-dispergerede materialer kan opnå en lille styrkeforøgelse ved tilsætning af små mængder ultrafine partikler. Se bl.a. figur 3.6.8.

Dispergeringsgraden afhænger af arten af partikelsystem og dispergeringsmiddel samt af mængden af dispergeringsmiddel. Med et øget indhold af dispergeringsmiddel indtil en vis grænse øges pakningstætheden. Af figur 3.2.4 fremgår hvorledes et øget indhold af dispergeringsmiddel i et partikelsystem øger pakningstætheden indtil en vis grænse, hvorefter en yderligere tilsætning af dispergeringsmiddel ikke øger pakningstætheden. Forskellige dispergeringsmidler kan have forskellig virkning, hvilket ligeledes er søgt illustreret i figur 3.2.4.

Partikelkoncentration



Figur 3.2.4. Skematisk illustration af partikelkoncentration som funktion af indhold af dispergeringsmiddel. Med et givent dispergeringsmiddel er der en øvre grænse for partikelkoncentration, hvor en øget dosering af dispergeringsmiddel ikke forbedrer partikelkoncentrationen yderligere.

Den effekt på partikelkoncentrationen, der kan opnås ved anvendelse af dispergeringsmidler, afhænger af partikelsystemerne. Dispergeringsmidler giver ikke samme effekt i Densit®/LCD-bindemidler og i konventionel cementpasta. Således kan der i Densit®- og LCD-bindemidler, som uden dispergeringsmiddel har en lav partikelkoncentration, opnås høj partikelkoncentration med optimal dosering af dispergeringsmiddel. I konventionel cementpasta opnås ligeledes en højere partikelkoncentration ved tilsætning af dispergeringsmiddel, men forskellen mellem ikke-dispergeret og dispergeret blanding er mindre, samtidig med at den maksimale partikelkoncentration er mindre end i Densit®- og LCD-systemerne. Se figur 3.2.5.

Figur 3.2.5. Effekt af dispergeringstilsætning i h.h.v. konventionel cementpasta og Densit®/LCD-bindemiddel. Det ses, at der er størst pakningstæthed i systemet med kun cementpartikler, når der ikke tilsættes dispergeringsmiddel. Det skyldes de dominerende låsende overfladekræfter i systemet med ultrafine partikler. Når de låsende overfladekræfter overvindes ved tilsætning af dispergeringsmiddel, kan der opnås en større pakningstæthed i Densit® og LCD-systemerne med ultrafine partikler end i det rene cementsystem. Effekten ved anvendelse af dispergeringsmiddel er altså størst i systemer med ultrafine partikler. Efter Bache /4/.

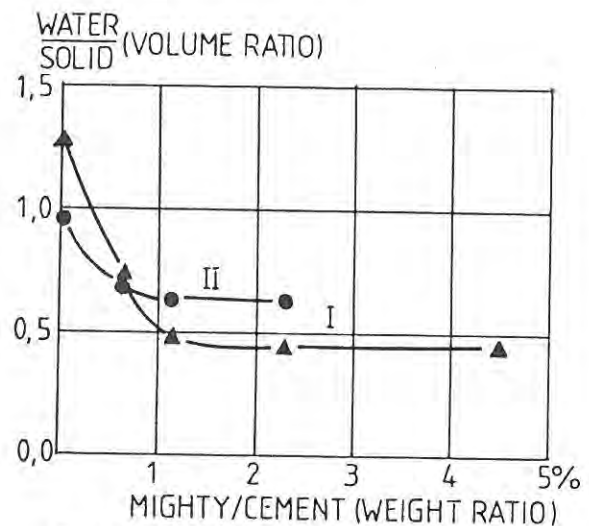
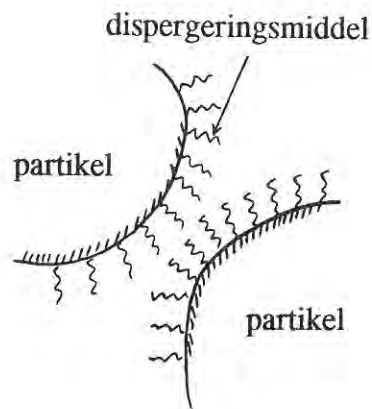


Fig. 3.8. Effect of amount of dispersing agent on the amount of water required to fluidize mortar with cement + silica (I) and cement only (II). The silica-cement-ratio in mix one was 0.71 by weight (1.0 by volume). The two mixes contained the same volume powder (cement + silica and cement respectively). The amount of dispersing agent is given as weight of dry powder in relation to weight of cement in mix II.

Dispergeringsmidler mindsker γ ved dels at virke fysisk blokerende mellem partiklerne, og dels at virke elektrisk frastødende; en større afstand mellem partiklerne og en ud-lignende elektrisk frastødende kraft resulterer i mindskelse af overfladeenergien, γ , og dermed de låsende overfladekræfter.

Figur 3.2.6. Illustration af dispergeringsmidlets virkemåde. Dispergeringsmidlerne bevirker dels en fysisk blokade mellem partiklerne og dels en elektrisk frastødning. Herved fås en øget afstand mellem partiklerne, som betyder at overfladekræfterne mindskes.



3.3. Partikelpakning.

Kapitel 3.3 omhandler med henblik på LCD-materialer nogle geometriske aspekter samt kinematiske og dynamiske aspekter i relation til partikelpakning. Partikelgeometrien i tætte bindemiddelmateriale udnyttes mere effektivt end i mindre tætte materialer. Ved at vælge partikler med anden geometri - størrelse og form - ændres også på partikelpakningen. Ved i veldispergerede LCD-bindemidler at anvende ultrafine mikrosilikapartikler opnås en langt tættere partikelpakning og dermed mindre porøsitet og mindre porestørrelser. Ændring af partikelstørrelsen kan imidlertid give problemer. I systemer med ultrafine partikler vil låsende overfladekræfter mellem partiklerne dominere. Dermed modvirkes tæt pakning, idet partiklerne låses sammen i åbne strukturer. I tætte LCD-bindemidler med stor volumenandel ultrafine partikler er problemet med låsende overfladekræfter løst ved anvendelse af dispergeringsmiddel - superplastificeringsmiddel.

3.3.1. Partikelpakning.

I et kompositmateriale, som er opbygget af partikler (f.ex. beton eller cementbaserede bindere), er partikelpakning medbestemmende for slutproduktets struktur og egenskaber. Partikelpakning handler overordnet om volumenkoncentrationen af partikler, partiklernes specifikke orientering samt partiklernes fordeling.

De ovennævnte punkter kan udspecificeres for de enkelte delkomponenter i et kompositmateriale ud fra ønskede egenskaber af slutproduktet, samt ud fra øvrige faktorer, f.ex. pris, kemiske reaktioner og fysiske muligheder, som ønskes respekteret.

I det følgende skelnes mellem henholdsvis partikler og matrice. Ved matrice skal forstås komplementærdelen til partiklerne.

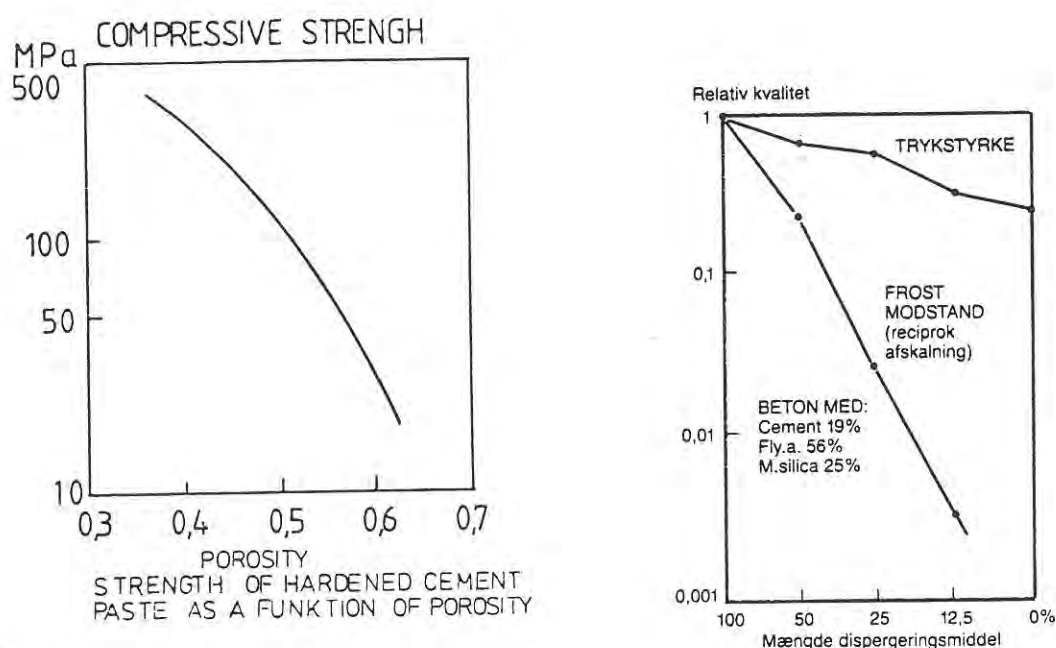
Eks.: I beton pakkes tilslagspartikler i en cementbaseret binder; matrice = binder.
I en binder pakkes binderpartikler i vand; matrice = vand.
Tør cement er "pakket" i luft; matrice = luft.

Partikelpakning diskuteres i det følgende overvejende ud fra aspekter med relation til LCD-materialer; af LCD-materialerne behandles hovedsagelig binder-materialer, og enkelte paralleller drages til mørtler og betoner.

I nærværende projekt diskuteres ikke partiklernes specifikke orientering. En specifik orientering af partiklerne er hovedsagelig af interesse ved anvendelse af f.ex. fibre eller armeringsjern, hvor retningsbestemte egenskaber ønskes.

Ud fra ønsket om at fremstille materialer med højere styrker og forbedret holdbarhed, er konceptet for Densit®-materialerne udviklet baseret på tætte og homogene bindere. LCD-konceptet er en videreudvikling af Densit®-konceptet, som ud over cement og ultrafine partikler indeholder en betydelig andel af andre fine partikler af cementfinhed.

Med en øget partikelkoncentration, dvs. med mindsket porøsitet, i cementbaserede bindere kan opnås højere styrker, ligesom en øget homogen fordeling af partiklerne giver bl.a. forbedret holdbarhed mod frostskaer. Figur 3.3.1 illustrerer ovennævnte sammenhænge. Ved en øget partikelkoncentration bevæges fra konventionel cementpasta, som typisk har en partikelkoncentration på 0,4 - 0,5 svarende til vand/cementtal 0,5 - 0,3, mod tætte Densit®-materialer med en typisk partikelkoncentration på 0,65 - 0,75.



Figur 3.3.1. Sammenhæng mellem styrke og porøsitet samt afbildning af relativ frostbestandighed og styrke som funktion af indhold af dispergeringsmiddel. I figuren, der viser sammenhæng mellem styrke og porøsitet, refereres til små cylindriske pulverpressede prøver (ca. 1 cm³) fremstillet ved vibropresning med oscillerende tryk op til 10 MPa. I figuren, der viser den relative styrke og frostbestandighed som funktion af indholdet af dispergeringsmiddel kan virkningen af dispergeringsmidlet tilskrives både øget pakningstæthed og øget homogenitet i materialet. Efter Bache /4/ og Bache /1/.

Homogenitet er vigtig i opnåelse af et materiale med ensartet struktur og egenskaber. Ved definition af homogenitet, skal der indgå dimensioner, idet materialer f.ex. kan være homogene på makroskopisk niveau men ikke på mikroskopisk niveau. Kompositmaterialer er inhomogene på mikroskopisk niveau, da de er sammensatte materialer. Kompositmaterialer kan imidlertid være homogene på makroskopisk niveau. Det refererer til en ensartet og jævn fordeling af samtlige delmaterialer i alle delområder af størrelser, der afhænger af partikelstørrelserne. Homogenitet af LCD-bindemidler kan f.ex. vurderes i delområder af størrelsesordenen mm³, mens homogenitet af LCD-mørtler må vurderes i større delområder af størrelsesordenen cm³.

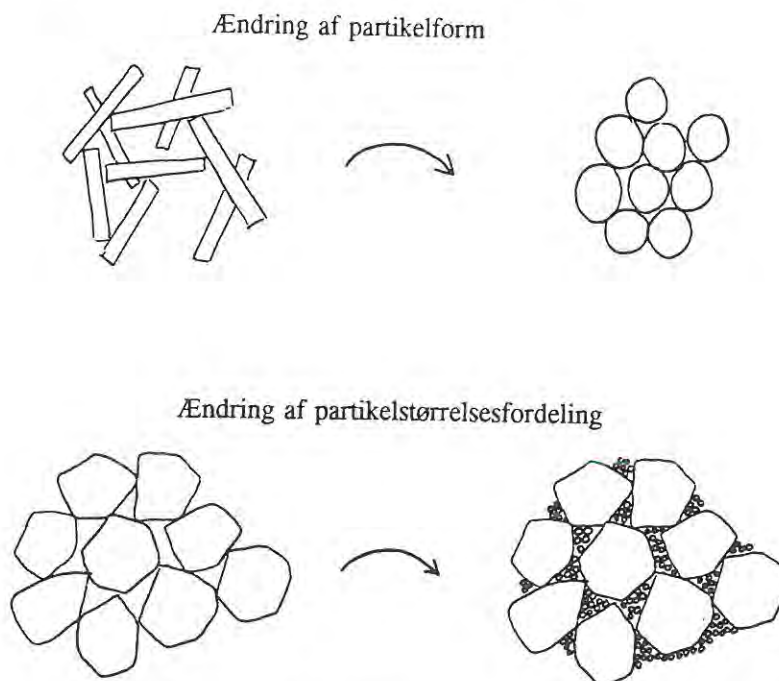
I Densit®- og LCD-materialer anvendes der udover cementen henholdsvis ultrafine partikler (mikrosilika) og fine partikler + ultrafine partikler (flyveaske + mikrosilika), hvilket betyder, at opnåelse af homogenitet er vanskeligere, idet flere pulvere skal håndteres.

Partikelpakning kan betragtes som et resultat af et samspil mellem partiklernes geometri (form og størrelse), kinematik (bevægelsen) og dynamik (bevægelsens årsag - kræfter). I forbindelse med LCD-bindere ønskes opnået en høj partikelkoncentration af fine og ultrafine partikler (stadig under hensyn til øvrige indvirkende faktorer) i et væskesystem, samt letflydenhed under moderate mekaniske påvirkninger.

3.3.2. Geometriske aspekter i LCD-bindere.

I veldispergerede partikelsystemer udnyttes partikelgeometrien fuldt ud p.g.a. den tætte pakning.

Ved at ændre partikelgeometrien kan pakningstætheden af materialet ændres og herved optimeres. F.ex. kan partikelformen ændres fra kantede til runde partikler, eller partikelstørrelsesfordelingen kan ændres fra enskornede partikler til partikler med dimensionsspring. Sådanne ændringer i partikelgeometri har kun effekt i veldispergerede systemer, hvor partikelgeometri kan udnyttes i langt højere grad end i konventionelle materialer. Se eksempler på ændringer i partikelgeometri i figur 3.3.2.



Figur 3.3.2. Geometriske ændringer i veldispergerede partikelsystemer. Ved at ændre partikelformen fra kantede til runde partikler kan opnås højere partikelkoncentration, ligesom en ændring fra enskornede partikler til partikler med partikelspring øger partikelkoncentrationen.

Høj partikelkoncentration opnås i Densit®- og LCD-materialer ved at arrangere ultrafine partikler i en tæt pakning mellem de tæt pakkede fine partikler. Partikelformen indvirker på partikelpakningen, således at partikelkoncentrationen generelt mindskes med øget kantethed af partiklerne. Runde partikler har således en fordel i forbindelse med opnåelse af høj partikelkoncentration.

I forbindelse med LCD-bindere anvendes partiklerne generelt i deres oprindelige form, d.v.s. både kantede og runde. Specielle LCD-produkter med anvendelse af kugleformet cement har imidlertid været fremstillet på CBL.

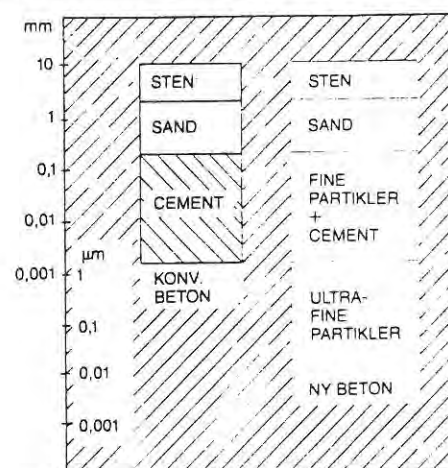
LCD-binderne i nærværende projekt er sammensat af cement, flyveaske og mikrosilika med deres respektive oprindelige partikelform og -størrelse.

Ved anvendelse af ultrafine mikrosilikapartikler i Densit®- og LCD-materialer udvides området af partikelstørrelser, der kan udnyttes effektivt til sikring af tæt pakning, i forhold til i konventionelle cementbaserede materialer.

Figur 12.14. Udnyttelse af partikelgeometri i konventionel og ny beton. Størrelse af partikler i konventionel og ny beton klassificeret efter, om partikelgeometrien kan eller ikke kan udnyttes effektivt til sikring af tæt pakning.

Partiklerne i konventionel beton spænder typisk over 4 dekader. På grund af låsende overfladekræfter, der forhindrer tæt pakning af cementen, er man imidlertid kun i stand til at udnytte partikelgeometrien for de største partikler - sten og sand - altså kun over 2 dekader.

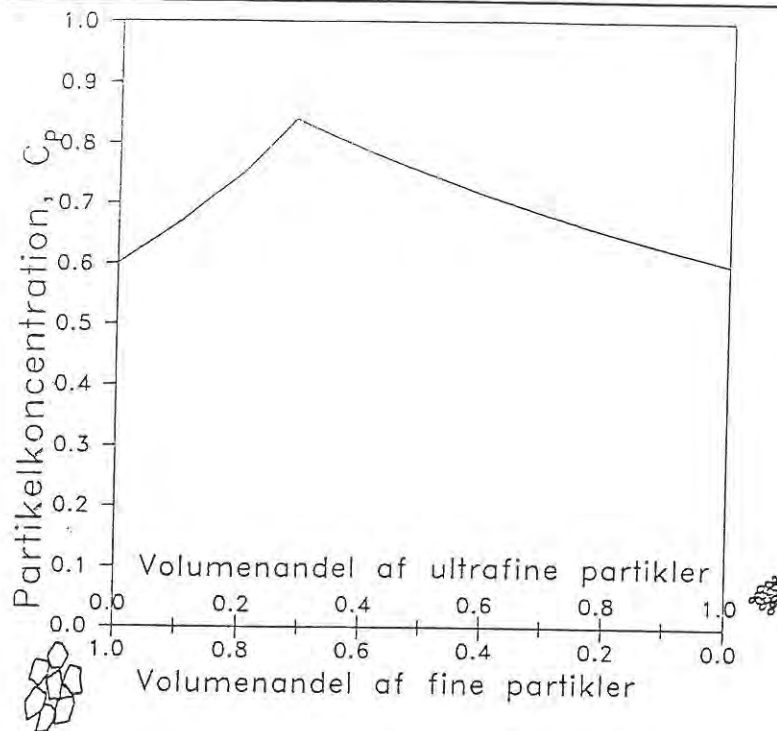
I ny beton haves typisk partikelstørrelser spændende, over 6 dekader, og man er her i stand til effektivt at udnytte partikelgeometrien på alle niveauer.



Figur 3.3.3. Området af partikelstørrelser, der udnyttes effektivt til sikring af tæt pakning i Densit® og LCD-materialer og i konventionelle betoner. Bache /1/.

LCD-betoner spænder i partikelstørrelse fra cm-store sten til 0,01 μm ultrafine partikler (gennemsnitsstørrelse 0,1 μm), mens konventionel beton typisk spænder fra cm-store sten til 1 μm cementpartikler (gennemsnitsstørrelse 10 μm). LCD-bindere er letflydende og har smørende egenskaber, som gør det muligt at inkorporere en større mængde tilslag. Ved en høj tilslagskoncentration fås glæde af tilslagspartiklernes geometri i forbindelse med pakningstætheden, jvnf endvidere Bache /3/.

Et partikelsystem baseret på ultrafine og fine partikler svarer til et binært partikelsystem. Partikelkoncentrationen efter en given påvirkning afhænger af de respektive partikler, partiklernes størrelsesforhold samt partiklernes form. I figur 3.3.4 er partikelkoncentrationen optegnet som funktion af volumenandelen af h.h.v. fine og ultrafine partikler. Det er antaget, at den optimale pakningsgrad for hver af partikelfraktionerne alene er $C_p = 60\%$.



Figur 3.3.4. Binært partikelsystem. Partikelkoncentration som funktion af volumenandelen af h.h.v. ultrafine (mikrosilika) og fine (cement + flyveaske) partikler. Optimal partikelkoncentration er antaget at være $C_p = 60\%$ for både ultrafine og fine partikler.

Den maksimale partikelkoncentration, der kan opnås, er mindre end den optimale partikelkoncentration. Det kan tilskrives vægeffekt, hvor partiklerne i grænsezonerne har en mindre pakningstæthed end i bulk-delen; f.ex. de ultrafine partikler i grænsezonen til de fine partikler.

Vægeffekt øges med mindsket dimensionsforhold mellem partiklerne. Spring i partikelstørrelse vil bevirke tættere pakning end pakning af enskornede partikler - såvel binderpartikler som tilslagspartikler bør vælges med partikelspring for øje. Vægeffekt gør sig ligeledes gældende i mørtler og betoner i grænsezonerne mellem tilslagspartikler og binderpartikler.

Partikelstørrelsesforholdet indvirker ligeledes på partiklernes indbyrdes spærreeffekt. Det kan have betydning i forbindelse med f.ex. grænsezonerne omkring sandpartikler. Ved et lille dimensionsforhold mellem sand- og cementpartikler, kan cementpartiklerne have en spærrende effekt i kontaktområdet mellem sandpartiklerne. Det kan have betydning for mængden af hydratiseringsprodukter i grænsezonerne. Ved et stort forhold mellem partiklernes størrelser mindskes spærreeffekten.

I multikomponent-systemer, er det svært at forudsige pakningsegenskaberne - kun tendenser kan forudsiges. Ved forsøg, såsom flydeforsøg, kan pakningsegenskaberne undersøges. Ændringer i partikelgeometri og dermed pakningstæthed skal sammenholdes med f.ex. ændret kemisk aktivitet (reaktive/ikke-reaktive partikler), brudmekaniske aspekter (revneanvisende/revnestandsende partikler) m.m. for at vurdere slutproduktets struktur og egenskaber. Ændringer i materialesammensætningen kan, for en given anvendelse, være forbundet med både fordele og ulemper, som bør opvejes mod hinanden.

3.3.3. Partikelbevægelse i LCD-bindere.

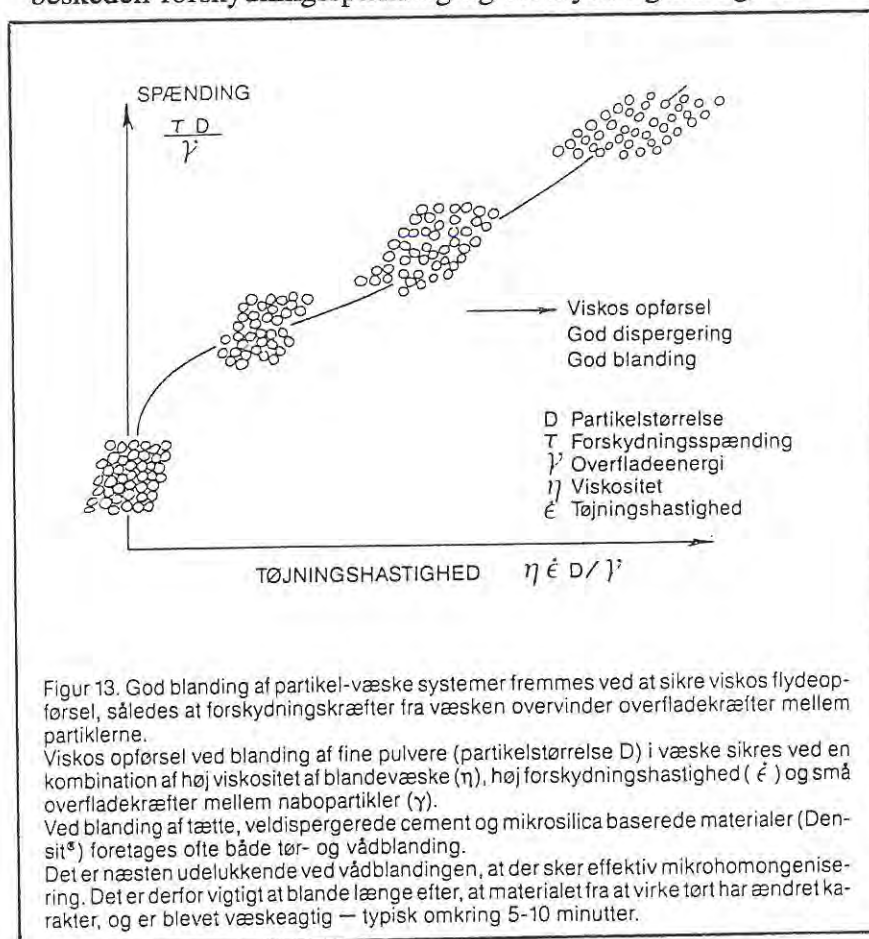
I LCD-bindermaterialer ønskes partiklerne pakket ved en flydeproces, hvor de enkelte partikler flyttes indbyrdes. Ved flydeprocessen ønskes ikke flytning af sammenhængende agglomerater af partikler, da partiklerne herved ikke blandes homogent eller pakkes tæt. Når partiklerne er dispergeret - adskilt - kan de ved flydningen blandes samtidig med, at de pakkes tæt.

Ved en flydeproces skal partikelsystemet være netop væskemættet eller endog med et lille væskeoverskud.

3.3.4. Kræfter involveret ved partikelbevægelse i LCD-bindere.

For at bevæge et partiklerne i et partikelsystem skal ydre påvirkninger overvinde den indre modstand i partikelsystemet.

I LCD-bindere ønskes partiklerne flyttet indbyrdes i en flydeproces. For en høj partikelkoncentration ønskes en viskos opførsel, hvor partiklerne bevæges indbyrdes under beskeden forskydningspænding og forskydningshastighed.



Figur 3.3.5. Forskydningspænding som funktion af forskydningshastighed. Fra Bache /29/.

I partikelsystemer med ultrafine partikler kan en indre modstand mod bevægelse hovedsagelig tilskrives låsende overfladekræfter mellem de ultrafine mikrosilikapartikler. Effekten fra overfladekræfterne mindskes i LCD-systemer ved, som tidligere nævnt, at sikre væskemætning i systemerne samt ved anvendelse af dispergeringsmidler.

3.4. Grænsezoner.

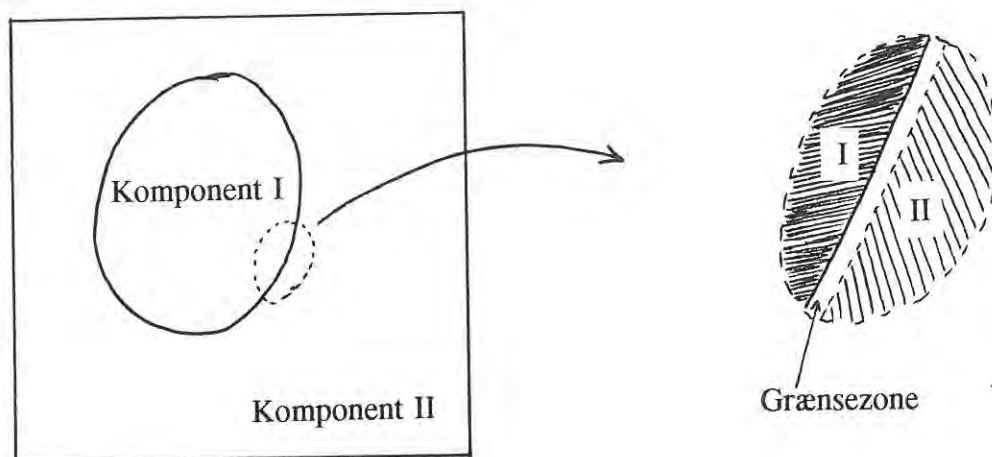
Kapitel 3.4. behandler grænsezoneaspekter, der gør sig gældende i LCD-materialer. Kapitlet behandler således nogle af de faktorer, der indvirker på grænsezonerne tykkelse, mængde og struktur, f.ex. partikelgeometri og bindemiddelsammensætning. Bulk bindemiddelstruktur afspejles i grænsezonerne, således at en tættere bulkstruktur også vil bevirke en tættere grænsezonestruktur. Faktorer som et højt cementindhold og et stort indhold af ultrafine partikler bidrager til en tæt bindemiddelstruktur i grænsezonerne samt til grænsezoner med langt mindre tykkelse end i materialer uden ultrafine partikler. Ikke alene binderpartiklernes geometri indvirker på andelen af grænsezoner. Også tilslagspartiklernes størrelse indvirker herpå. Jo større tilslagspartiklerne er, jo mindre er volumenandelen af grænsezonerne.

Kapitlet begrænser sig til at omhandle grænsezoner mellem partikler og matrice, og medtager ikke grænseflader i forbindelse med faseligevægte, f.ex. mellem is og vand, ligesom kræfter, der virker i grænsezoner mellem partikler ikke omfattes af kapitel 3.4.

3.4.1. Grænsezoner.

Grænsezoner er zoner, der adskiller f.ex. forskellige materialekomponenter i kompositmaterialer, forskellige faser af et stof eller forskellige materialer fra hinanden. I det følgende er overvejende behandlet grænsezoner mellem materialekomponenter i cementbaserede materialer, dels udgangsmaterialerne imellem og dels mellem f.ex. partikler og hydratiseringsprodukter. Strukturen af kompositmaterialet er betydende for grænsezoner af den art.

De enkelte komponenter i et kompositmateriale grænser op til hinanden i en grænsezone, se figur 3.4.1. I grænsezone vil der være afvigelse fra delkomponenterne, f.ex. med hensyn til homogenitet, struktur, egenskaber m.m. Udbredelsen af grænsezone svarer således til udbredelsen af "afvigelsen" fra delkomponenterne.

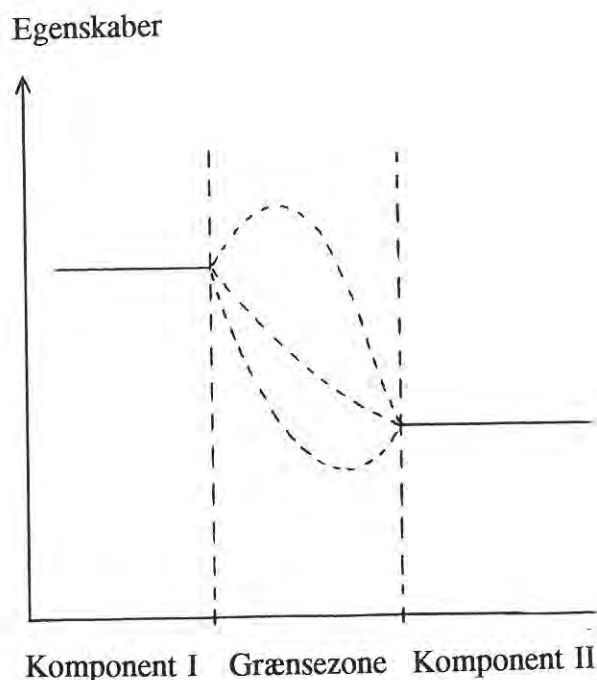


Figur 3.4.1. Illustration af grænsezone mellem to komponenter I og II. Grænsezonens tykkelse, struktur og egenskaber afhænger af komponenternes indbyrdes kemiske reaktioner, art af delkomponenter, delkomponenternes partikelstørrelse m.m.

Egenskaberne af grænsezoner afhænger af arten af grænsezone. Arten af grænsezone kan være f.ex. en zone bestående af et produkt af en kemisk reaktion mellem komponenterne, en zone bestående af "limstof" fra én af komponenterne, en berøringszone mellem de enkelte delkomponenter eller en zone med f.ex. luft mellem komponenterne. Grænsezoner mellem komponenter med forskellige egenskaber afhænger således af arten af grænsezone, og kan have forbedrede eller forringede egenskaber i forhold til begge komponenterne, eller egenskaber herimellem, se figur 3.4.2.

Figur 3.4.2.

Eksempler på mulige egenskaber af grænsezoner mellem komponenterne I og II. Figuren illustrerer, at grænsezonens egenskaber kan være forbedret eller forringet i forhold til komponenterne I og II, eller egenskaberne kan ligge mellem komponenterne I og II's egenskaber. Egenskaberne i grænsezone bestemmes bl.a. af arten af grænsezone, f.ex. om der er kemiske reaktioner mellem komponenterne, om der er tale om berøringszone eller om én af komponenterne virker som limstof.



I cementbaserede kompositmaterialer, vil grænsezonerne bestå af "limstof" fra hydratiseringsprodukter i binderen dels i fysisk kontakt med ikke-reaktive partikler og dels i kemisk kontakt med reaktive partikler og evt. en revnezone mellem tilslag og binder på grund af dårlig vedhæftning og ydre påvirkning.

F.ex. vil en grænsezone mellem en sandpartikel og binder være en zone bestående af limstof fra binderen og af sand- og binderpartikler i punktkontakt. Inden hydratiseringen vil grænsezone udelukkende bestå af partikler i punktkontakt og fysisk kontakt mellem partikler og vand. Hvis binderpartiklerne er reaktive, vil en del af limstoffet i grænsezone hidhøre fra binderpartiklerne.

Grænsezoner mellem binderpartiklerne indbyrdes er forskellige afhængig af om partiklerne er ikke-reaktive eller reaktive. Hvis partiklerne er reaktive vil der ud over en fysisk kontakt til binderpartiklerne ligeledes være en kemisk kontakt.

Grænsezoner vil påvirke kompositmaterialets struktur og egenskaber i højere eller mindre grad, afhængig af bl.a. arten af grænsezone, mængden og tykkelsen af grænsezonerne, som igen afhænger af kompositopbygningen. Grænsezonerne struktur og egenskaber bestemmes af såvel binder som tilslagspartikler. De mekaniske egenskaber, såsom styrke og elasticitetsmodul, af grænsezonerne forøges med tæt struktur og øget vedhæftning mellem binder og tilslagspartikel. Ligeledes øges modstanden mod frysning af vand i og transport af stoffer gennem zoner med en tættere struktur. Grænsezonerne kan betragtes som volumener, idet de har en vis tykkelse, hvorfor det er muligt at snakke om f.ex. egenskaber som elasticitet.

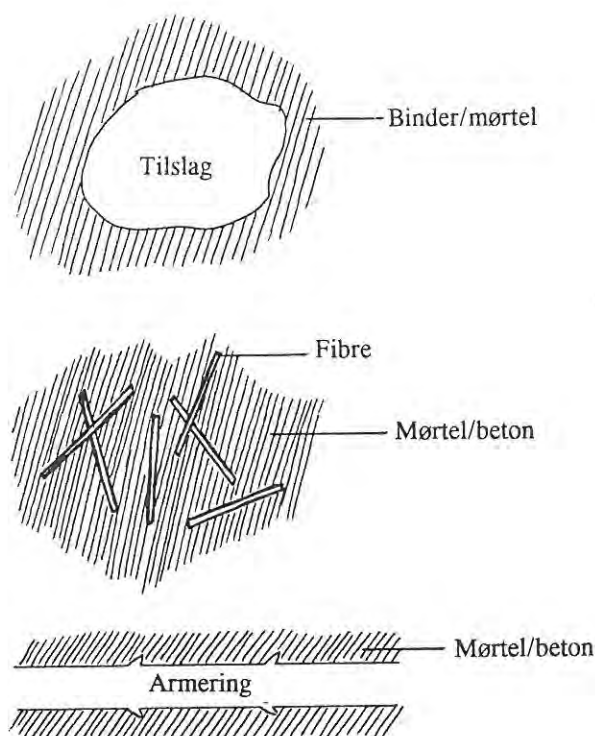
Ved at have kendskab til de faktorer, der *influerer på grænsezonerne*, kan ønskede egenskaber og ønsket struktur af kompositmaterialet tilstræbes.

3.4.2. Grænsezoner i cementbaserede kompositmaterialer.

I cementbaserede kompositmaterialer forekommer grænsezoner mellem forskellige delkomponenter, f.ex. mellem:

- * Tilslag - Binder
- * Fibre - Mørtel/Beton
- * Armeringsjern - Mørtel/Beton

Tillige kan der i LCD-materialer forekomme grænsezoner i binderen mellem de enkelte binderpartikler og mellem hydratiseringsprodukter og binderpartikler. De forskellige former for grænsezoner er illustreret i figur 3.4.3.



Figur 3.4.3.

Forskellige komponenter hvorimellem der forekommer grænsezoner i cementbaserede kompositmaterialer.

Grænsezoner mellem binder og tilslagspartikler i solidificerede materialer er af særlig interesse i projektet med hensyn til struktur og mekaniske egenskaber af kompositmaterialet. Grænsezonerne kan ses i lyset af arrangementet af partiklerne i binderen før solidificering og i lyset af solidificeringsprocessen. Grænsezoner i binderen mellem de ultrafine og de fine partikler og cementpartiklerne/-hydratiseringsprodukter omtales ligeledes.

I det efterfølgende ses på grænsezoner mellem binder og tilslagspartikler. Bindere er i sig selv et lokalt inhomogent materiale opbygget af fine partikler. Derfor vil grænsezonen mellem binder og tilslagspartikler have en tykkelse, der afhænger af binderpartiklernes størrelse. Bindersammensætningen påvirker såvel den bulk binder som grænsezonerne. Grænsezonen bestemmes både af tilslagspartiklen og af binderen. F.ex. kan tilslagspartiklens art influere på grænsezonen - en reaktiv tilslagspartikel kan evt. bevirke større styrke i grænsezonen samt bedre vedhæftning af tilslagspartiklen, mens der i grænsezonen til en inaktiv tilslagspartikel udelukkende vil forekomme fysisk vedhæftning. Tilslagets form og størrelse indvirker ligeledes på grænsezonernes relative andel i materialet og på vedhæftningen i grænsezonerne.

3.4.2.1. Grænsezoner mellem tilslagspartikler og binder.

Binderens betydning for grænsezoner.

I LCD-bindere er faktorer som cementindhold, mængden af ultrafine partikler, dispergeringsgrad samt pakningstæthed medbestemmende for grænsezonernes struktur og

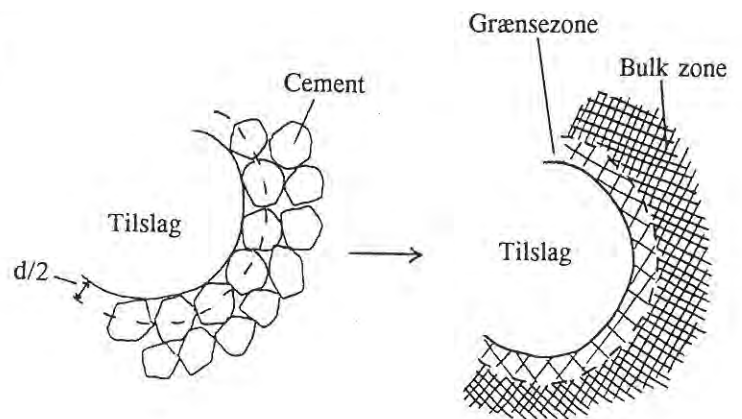
mekaniske egenskaber.

Cementindholdet har en væsentlig betydning i det hærdede materiale, idet hydratiseringsprodukterne herfra bidrager til tæt struktur og effektiv vedhæftning af partikler. Grænsezonerne har en mindre tæthed end bulk binder. En tættere struktur i bulk binder afspejler sig som en tættere struktur i grænsezonen. Grænsezonernes struktur påvirkes dermed af cementindholdet - større cementindhold giver tættere struktur i grænsezonerne. Vedhæftningen via hydratiseringsprodukterne styrker grænsezonerne til øvrige binderpartikler og tilslag.

Figur 3.4.4.

Illustration af partikelpakning af cementpartikler omkring en tilslagspartikel i uhydratiseret materiale og struktur i hydratiseret materiale. Grænsezonen er illustreret med tykkelse $d/2$, hvor d er cementpartiklernes diameter.

Mindre tæthed og dermed mindre cementkoncentration i grænsezonen end i bulk zone i uhydratiseret materiale giver større porøsitet og mindre hydratiseringsmængde i grænsezonen end i bulk zone i hydratiseret materiale.

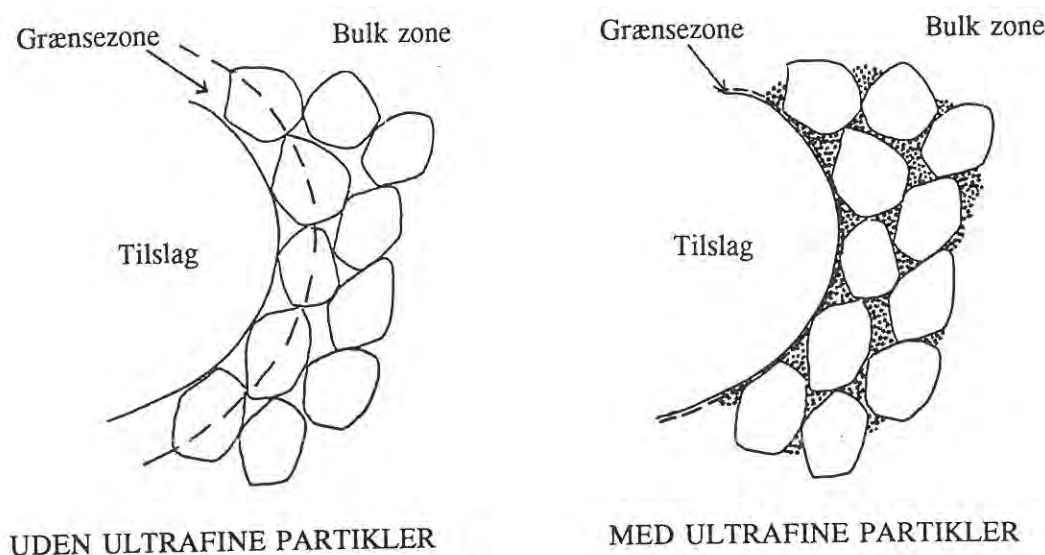


Grænsezonernes inhomogenitet sammenlignet med den bulk binder vil aftage med øget afstand fra tilslagspartiklen, således at den største inhomogenitet er umiddelbart tæt ved tilslagspartiklen. Definitionen af grænsezonens tykkelse beror på, om det ønskes at iagttage den del af grænsezonen, der afviger mest fra bulk binder eller en gennemsnitsgrænsezone med større tykkelse. Grænsezonernes tykkelse afhænger af binderpartiklernes størrelse. I cementbaserede bindemidler vil grænsezonernes tykkelse ofte kunne antages at være af størrelsesorden som binderens mindste partikelstørrelse. I denne antagelse skal dog tages højde for andre aspekter f.ex. kemiske reaktioner og struktur. I LCD-bindemidler med højt cementindhold ($\approx > 25$ vol-% af cement + flyveaske) med ultrafine partikler, vil f.ex. cementpartiklerne omkring tilslagspartikler stadig være pakket mindre tæt end i bulk-situation. Det kan da synes forkert at påstå, at grænsezonetykkelsen er rykket ned til ultrafin-partikelstørrelse. På trods af den lidt mindre cementkoncentration omkring tilslagspartiklen, viser forsøg, at bindemidlernes struktur og egenskaber ikke ændres særlig herved. I LCD-materialer med ekstremt lave cementindhold får et sådant aspekt betydning for vurderingen af grænsezonernes tykkelse. Da vil antagelsen om en grænsezonetykkelse af størrelsesorden som de ultrafine partikler være grov.

Ved at antage grænsezonens tykkelse til f.ex. $5 \times$ mindste partikelstørrelse, $5d$, fås en gennemsnitsgrænsezone med områder med såvel stor som lille afvigelse fra bulk binder. Ved at antage grænsezonens tykkelse til f.ex. $1/2 \times$ partikelstørrelse, $1/2 d$, fås en grænsezone, der afviger meget fra den bulk binder med hensyn til partikelkoncentration og struktur. I det følgende er beregninger foretaget under antagelse af en grænsezonetykkelse på $1/2 d$, hvor d er den mindste binderpartikels diameter.

Ultrafine partikler inkorporeret i en veldispergeret binder øger tætheden af binderen, idet de udfylder hulrummene mellem de fine partikler af cementfinhed. Tætheden af grænsezonerne omkring tilslagspartiklerne øges tilsvarende, samtidig med, at den zone, der kan betragtes som grænsezone mindskes. Se illustration i figur 3.4.5.

I figur 3.4.5 er tykkelsen af grænsezoner illustreret i en binder med og uden ultrafine partikler. Her er grænsezone i binderen uden ultrafine partikler af tykkelse svarende til $1/2 \times$ diameteren af de fine partikler (cementfinhed), $1/2 \times 10 \mu\text{m}$, mens tykkelsen af grænsezone i binderen med ultrafine partikler er $1/2 \times$ diameteren af de ultrafine partikler, $1/2 \times 0,1 \mu\text{m}$.



Figur 3.4.5. Grænsezoner mellem tilslagspartikel og veldispergerede bindere h.h.v. med og uden ultrafine partikler. De stiplede linie illustrerer tykkelsen af grænsezonerne. Tætheden i grænsezone er øget ved tilsætning af ultrafine partikler i binderen, og tykkelsen af grænsezone er mindsket fra ca. $5 \mu\text{m}$ til ca. $0,05 \mu\text{m}$.

I Densit®- eller LCD-materialer, hvor binderen består af dels fine partikler og dels ultrafine partikler, vil såvel bulk binder som grænsezoner få en tættere struktur i frisk tilstand end materialer uden ultrafine partikler.

Forsøg, jvnf. Bache /3/, har vist, at det i nye, tætte cementbaserede materialer med ultrafine partikler er muligt at anvende større mængder tilslag end i konventionelle materialer, uden der opstår indre strukturfejl i grænsezonerne.

På trods af indhold af ultrafine partikler vil LCD-materialer med ekstremt lavt cementindhold ikke i det hærdede materiale opnå en tæt struktur og en effektiv vedhæftning af partikler på grund af manglende hydratiseringsprodukter. Grænsezonerne bliver dermed tilsvarende porøse og svage. Densit®- og LCD-materialer med højt cementindhold kan opnå stor tæthed og en effektiv vedhæftning, hvilket også afspejles i grænsezonerne.

Ud over at partikkelkoncentrationen er mindre i grænsezonerne end i bulk binder, vil

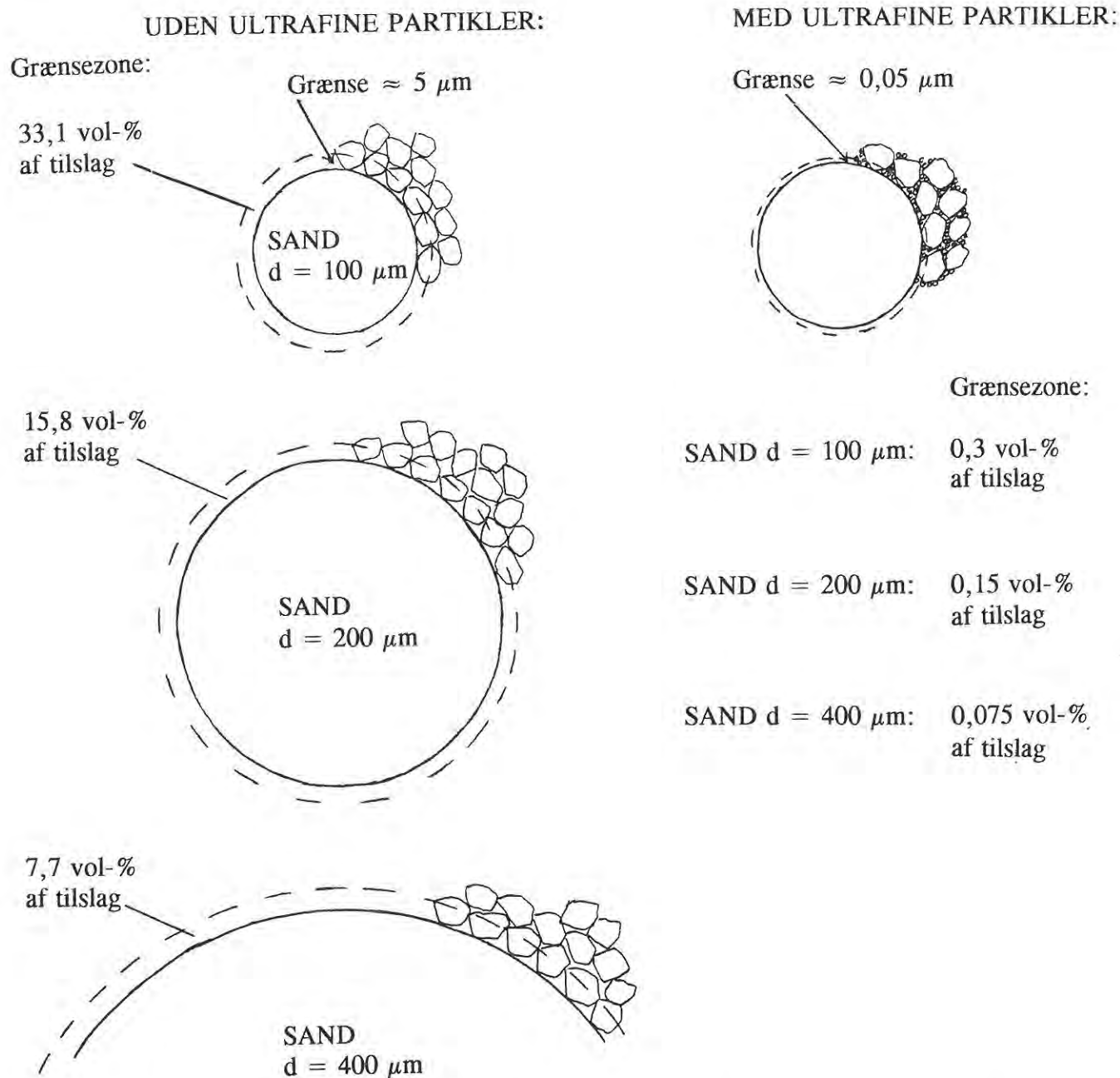
koncentrationen af hydratiseringsprodukter ligeledes være mindre i grænsezonerne i LCD-materialer. Vedhæftningen mellem de ultrafine partikler indbyrdes er også ringere i grænsezone end i bulk zonen på grund af den mindre mængde hydratiseringsprodukter i grænsezone. Forholdet har selvsagt størst betydning jo mindre cementindholdet i binderen er. Ved puzzolanreaktion af mikrosilika mindskes problemet med vedhæftning dels mellem mikrosilikapartiklerne indbyrdes og dels mellem mikrosilika og øvrige partikler.

Tilslagspartiklernes betydning for grænsezoner.

Tilslagspartiklernes størrelse indvirker på grænsezonernes volumenandel i materialet. Endvidere er mængden af grænsezoner omkring tilslagspartiklerne proportional med mængden af tilslag. Tilslagspartiklernes form og overfladebeskaffenhed har betydning for hvor effektiv vedhæftningen mellem tilslag og bindemiddel er.

Tilslagspartiklernes størrelse indvirker på volumenkoncentrationen af grænsezonerne i kompositmaterialet, idet tykkelsen af grænsezonerne afhænger af binderpartiklernes størrelser. Små tilslagspartikler bevirker en relativ stor volumenandel af grænsezoner, mens store tilslagspartikler bevirker en relativ lille volumenandel af grænsezoner i materialet.

I figur 3.4.6 er effekten af partikelstørrelser illustreret, idet grænsezoner omkring tilslagspartikler med varieret størrelse er vist. Den relative andel, som grænsezonerne udgør i forhold til tilslagspartiklen er beregnet for bindere med og uden ultrafine partikler. Under beregningerne er forudsat en grænsezonetykkelse svarende til $0,05 \mu\text{m}$ i systemer med ultrafine partikler og en grænsezonetykkelse svarende til $5 \mu\text{m}$ i systemer uden ultrafine partikler, jævnfør tidligere diskussion vedrørende grænsezonetykkelse. Beregningerne er foretaget for kugleformede partikler.



Figur 3.4.6. Illustration af effekt af partikelstørrelse med hensyn til relativ volumenandel af grænsezoner. Effekten er illustreret for materialer med varierende bindertype - h.h.v. med og uden ultrafine partikler. Grænsezonernes relative volumenandel i forhold til tilslagspartiklerne er angivet.

Grænsezonernes relative volumenandel fra figur 3.4.6 er i skema 3.4.1 angivet i forhold til bindervolumenet. Det er antaget, at binderen udgør 35 vol-% af det samlede materiale.

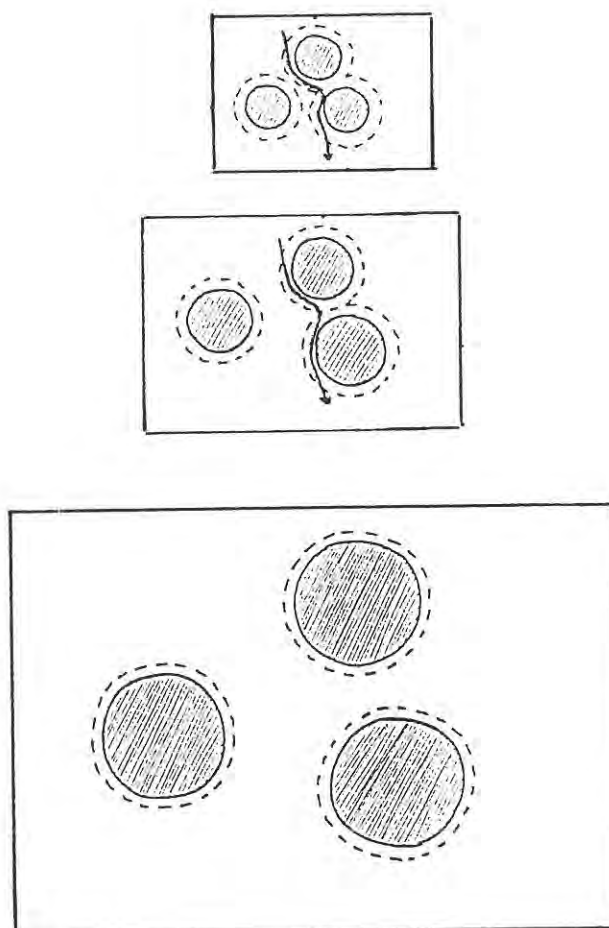
	Binder bestående af cement; Grænsezone-tykkelse = 5 μm	Binder bestående af fine og ultra- fine partikler; Grænsezone-tykkelse = 0,05 μm
$D_{\text{sand}} = 100 \mu\text{m}$	17,8 vol-% af binder	0,16 vol-% af binder
$D_{\text{sand}} = 200 \mu\text{m}$	8,5 vol-% af binder	0,08 vol-% af binder
$D_{\text{sand}} = 400 \mu\text{m}$	4,1 vol-% af binder	0,04 vol-% af binder

Skema 3.4.1. Effekt af partikelstørrelse med hensyn til relativ volumenandel af grænsezoner. Grænsezonernes relative volumenandel er angivet i forhold til volumenet af binder, hvor det er antaget, at binderen udgør 35 vol-% af materialet. Den relative volumenandel er angivet for bindere bestående af cementpartikler, hvor grænsezone-tykkelsen er 5 μm , og for bindere bestående af fine og ultrafine partikler, hvor grænsezone-tykkelsen er 0,05 μm .

Den relative andel, som grænsezonerne udgør i forhold til tilslagspartiklerne, er betydende for f.ex. porøsitet og egenskaber som frostmodstand og transport af stoffer gennem kompositmaterialet.

I figur 3.4.7 er illustreret muligheden for transport gennem materialet på grund af sammenfaldende grænsezoner med mindre tilslagsstørrelse. Øget andel af grænsezoner i materialet betyder mindsket afstand mellem grænsezonerne, og dermed øget mulighed for transport. Grænsezonerne er illustreret som åbne zoner, hvilket er en modifikation af hensyn til anskueligheden.

Figur 3.4.7. Transport gennem grænsezoner afbildet for forskellige størrelser af tilslagspartikler. Ved anvendelse af samme volumenkoncentration tilslag bliver muligheden for transport gennem grænsezoner større jo mindre partikelstørrelsen af tilslaget er. Det skyldes grænsezonernes forskellige volumenandel i systemer med forskellig tilslagsstørrelse og ens bindere.



I det hærdede kompositmateriale har tilslagspartiklernes overfladebeskaffenhed betydning for vedhæftningen mellem hydratiseringsprodukter og tilslag. Således bevirker kantede partikler med ru overflade en låsende effekt mellem bindemiddel og tilslag. Revnedannelse omkring tilslagspartikler vanskeliggøres, hvor der er en låseeffekt mellem partikler og bindemiddel. Derved reduceres muligheden for transport af stoffer gennem revner i materialet samt frysning af vand i revner. Egenskaber såsom styrke og elasticitetsmodul øges ved en effektiv sammenlåsning i materialet.

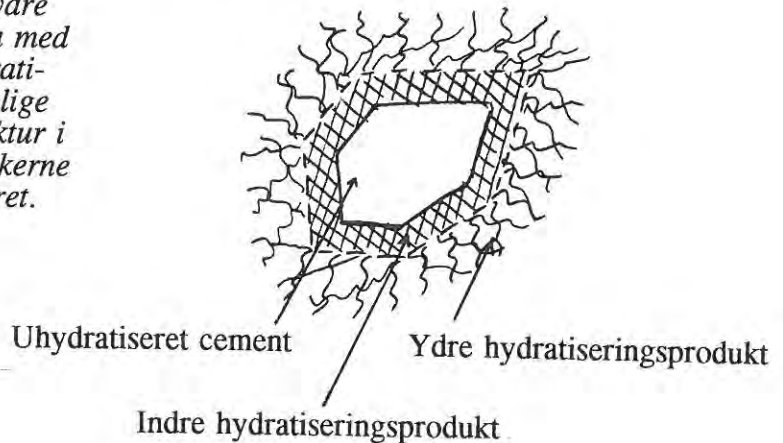
3.4.2.2. Grænsezoner i binderen.

I væskemættede LCD-bindere forekommer der i frisk tilstand grænsezoner mellem de enkelte binderpartikler indbyrdes og mellem binderpartikler og vand. Overfladekræfterne mellem partiklerne vil, som tidligere nævnt, være medbestemmende for partiklernes indbyrdes arrangement og dermed for grænsezonerne i det hærdede materiale. I de veldispergerede bindere er de tiltrækkende, låsende overfladekræfter elimineret ved tilsætning af dispergeringsmiddel.

Grænsezoner i de hærdede LCD-bindere forekommer mellem binderpartiklerne indbyrdes og mellem binderpartikler og hydratiseringsprodukter.

Grænsezone mellem ikke-hydratiseret cement og hydratiseringsprodukter er af kemisk art. Cementens hydratiseringsprodukter består typisk af dels ydre hydratiseringsprodukter, dannet i de oprindelige vandfyldte hulrum, og dels indre hydratiseringsprodukter, jvnf. Groves & Rodger /5/ og Groves /6/. Se figur 3.4.8 og 3.4.9.

Figur 3.4.8. Illustration af indre og ydre hydratiseringsprodukter i cementpasta med en mere porøs struktur i de ydre hydratiseringsprodukter, dannet i de oprindelige vandfyldte hulrum, og en tættere struktur i de indre hydratiseringsprodukter. En kerne af ikke-hydratiseret cement er illustreret.



Figur 3.4.9. Illustration af indre og ydre hydratiseringsprodukter, calcium silikat hydrater i 23 år gammel hærdet C_3S -cementpasta. Groves, /6/.

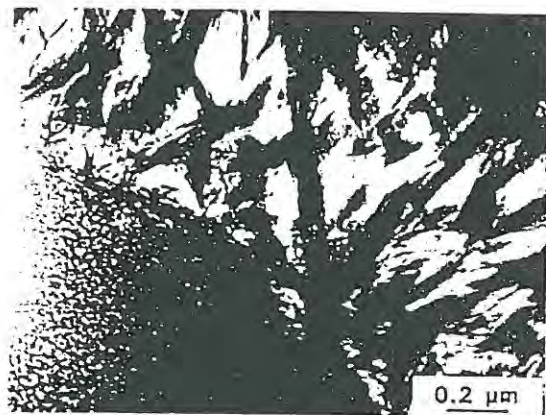


Fig. 3. Inner product (lower left) and outer product (upper right) calcium silicate hydrate in a 23 year old hardened C_3S cement paste.

I materialer med store mængder mikrosilika er der observeret lighed i strukturen mellem indre og ydre hydratiseringsprodukter - trævlet, folieagtig, hvilket ikke iagttages i "ren" cementpasta, hvor strukturen er forskellig i indre og ydre hydratiseringsprodukter.

Groves & Rodger, /5/, har i systemer indeholdende store mængder mikrosilika iagttaget,

at tiloversblevne ikke-reagerede mikrosilikapartikler er arrangeret med stærke bindinger til de ydre hydratiseringsprodukter. Grænsen betegnes som en fysisk kontinuitet mellem hydratiseringsprodukter og ikke-reageret mikrosilika. End ikke den oprindelige grænse mellem den oprindelige mikrosilikapartikel og den omgivende binder kan i sådanne systemer anes. Se figur 3.4.10.

Figur 3.4.10. Grænsezoner mellem hydratiseringsprodukter og tiloversbleven ikke-reageret mikrosilika i binder med store mængder mikrosilika (ca. 65 vol-% mikrosilika af cement + mikrosilika) uden superplastificeringsstof. Groves & Rodger, /5/.



Fig. 4. Microstructure of normal region of mix K hydrated for three months at 40°C

Groves & Rodger, /5/, påpeger imidlertid, at der i mikrosilikaholdige bindere tilsat alkali er observeret enkelte isolerede områder af udstrækning på nogle få ti μm med en ganske anden struktur med manglende fysisk kontinuitet mellem hydratiseringsprodukter og mikrosilikapartikler. Se figur 3.4.11.

Figur 3.4.11. I enkelte områder i mikrosilikaholdige bindere tilsat alkali forekommer grænsezoner mellem hydratiseringsprodukter og tiloversbleven ikke-reageret mikrosilika med en ganske anderledes struktur uden fysisk kontinuitet i grænsezonerne. Groves & Rodger, /5/.

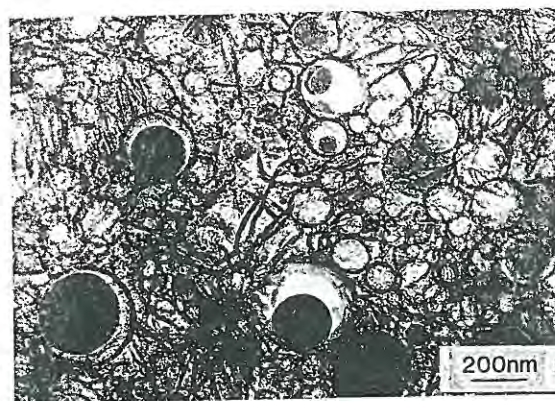


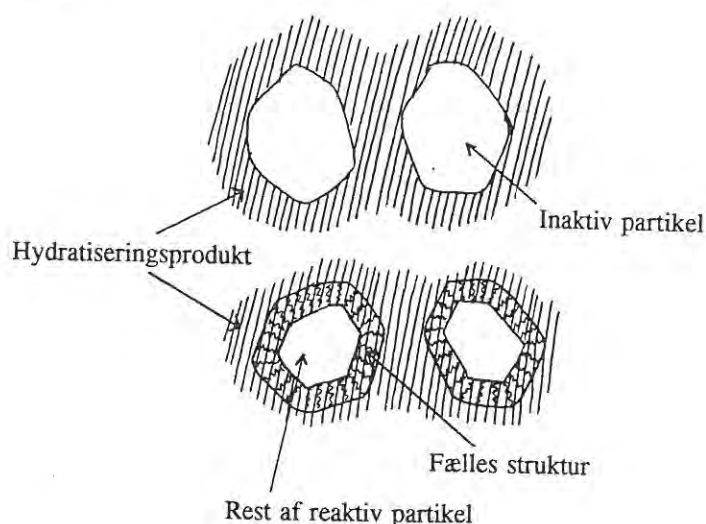
Fig. 6. Low calcium region in mix K hydrated for three months at 40°C

De fine partikler, der erstatter dele af cementen i LCD-bindere, kan være af mere eller mindre reaktiv art. I projektet her er udelukkende benyttet flyveaskepartikler. Flyveaskepartikler vil til en vis grad indgå i puzzolanreaktion, jvnf. Groves /6/. Grænsezoner mellem hydratiseringsprodukter og flyveaskepartikler vil dermed til en vis grad være af

kemisk art, hvilket kan styrke grænsezonerne.

Hvis binderpartiklerne, ud over cement, er af ikke-reaktiv art, vil grænsezonerne få karakter af, at partiklerne fastholdes i materialet med "limstof" fra hydratiseringsprodukterne. Der vil være en fysisk kontakt i grænsezonerne, der afhænger af hydratiseringsmængde og partiklernes overfladebeskaffenhed. I figur 3.4.12 er vist principiel forskel i grænsezoner ved anvendelse af reaktive og inaktive binderpartikler. Et eksempel på inaktive binderpartikler kan være fine stålpartikler.

Figur 3.4.12. Principiel skitse af grænsezoner mellem hydratiseringsprodukter og h.h.v. inaktive og reaktive binderpartikler. De inaktive partikler fastholdes fysisk af hydratiseringsprodukter, mens de reaktive indgår i en fælles struktur med hydratiseringsprodukterne.



3.4.2.3. Grænsezonernes indvirkning på struktur og egenskaber.

Idet grænsezonerne i cementbaserede materialer ikke består af kemiske forbindelser mellem f.ex. tilslag og binder, vil grænsezonerne omkring tilslagspartikler ofte have en forringet kvalitet i forhold til kvaliteten af bulk binder. Grænsezonerne i binderen vil i højere grad være af kemisk art mellem binderpartikler og hydratiseringsprodukter, specielt i tilfælde med reaktive binderpartikler.

Med tætte, stærke grænsezoner med effektiv vedhæftning mindskes styrketab, fald i elasticitetsmodul, stigning i transport gennem materialet i forhold til et materiale uden grænsezoner. Med øget porøsitet i grænsezoner fås bl.a. lavere styrke og elasticitetsmodul af materialet samt øget transport og risiko for frysning af porevand.

Struktur og egenskaber af LCD-materialer er behandlet i senere afsnit.

3.5. Porestruktur.

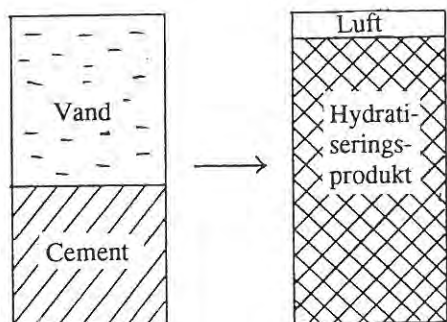
I dette kapitel beskrives nogle af de faktorer, der har betydning for cementbaserede materials porestruktur, samt hvorledes porestruktur karakteriseres. Der gives en beskrivelse af porestrukturen i forskellige partikelsystemer omfattende konventionel cementpasta og Densit®- og LCD-bindemidler. Der er væsentlige forskelle mellem porestrukturen i konventionel cementpasta og i Densit®- og LCD-bindemidler. Porøsiteten er mindsket væsentligt ved at gå fra konventionel cementpasta til Densit®- og LCD-bindemidler med højt cementindhold. Ligeledes er porestørrelserne mindsket betydeligt i Densit®- og LCD-bindemidlerne i forhold til i konventionel cementpasta p.g.a. anvendelse af ultrafine partikler. Inden for LCD-bindemidlerne er der stor variation i porestrukturen hidhørende fra stor forskel i mængden af hydratiseringsprodukter.

3.5.1. Porestruktur.

Porestruktur omfatter størrelsesfordeling, mængde, form og fordeling af porerne i porøse materialer. Porerne, som kan være luft- eller væskefyldte, er dét volumen, der ikke udgøres af faststof. Porestruktur i porøse materialer er et resultat af forskellige forhold, f.ex. kemiske reaktioner, påvirkninger og klima. Porestrukturen påvirker materialets egenskaber og er således essentiel ved design af materialer med ønskede egenskaber. Modsat kan materialets egenskaber give et billede af dets porestruktur, hvilket anvendes i indirekte porestrukturanalyser.

3.5.2. Porestruktur i cementbaserede materialer.

Under hydratisering af cement dannes hydratiseringsprodukter, der udfylder dele af de oprindeligt vandfyldte hulrum mellem partiklerne. Således mindskes porevolumenet under hydratiseringen, og der opnås en tættere struktur. Slutproduktet - hydratiseringsprodukterne - har et mindre volumen end udgangsprodukterne - cement + vand. Volumenreduktionen og dermed poremængden ved fuldstændig hydratisering af portland cement udgør ca. 8,5 % af udgangsprodukternes volumen, jvnf. /22/. I figur 3.5.1 er illustreret volumenforhold før og efter hydratisering.



Figur 3.5.1. Volumenforhold før og efter fuldstændig hydratisering af cement. Før hydratisering fylder udgangsprodukterne cement og vand h.h.v. 44,2 vol-% og 55,8 vol-% i et system med $v/c = 0,4$, hvor cementen netop kan hydratisere fuldstændigt. Efter fuldstændig hydratisering af cementen fylder hydratiseringsprodukterne 91,5 vol-%, og de resterende 8,5 vol-% udgøres af porer.

Porestrukturen i cementbaserede materialer bestemmes af forhold som:

Overskudsvand

Ofte tilsættes cementpasta et overskud af vand i forhold til nødvendig vandmængde til hydratisering af hensyn til flydeegenskaber af materialet. Ikke-dispergerede partikler i fastlåst, åben struktur kræver større mængde vand for at flyde. Overskudsvand er tæt knyttet til partikelpakning. Overskudsvand resulterer i større porøsitet i materialet.

Luftporer

Luftporer kan dannes i materialet under blanding og udstøbning eller ved tilsætning af luft-indblandende tilsætningsstoffer. Luftporerne bevirker en øget porøsitet i materialet. Luftporer af denne art hører til makroporerne med størrelserne ca. $5 \mu\text{m} - 0,5 \text{ mm}$ for luftporer iblandet med henblik på frostsikring og $> 0,5 \text{ mm}$ for luftporer dannet p.g.a. utilstrækkelig bearbejdning, jvnf. Herholdt, Aa.D. m.fl. /8/.

Hydratiseringsforhold

Porestrukturen påvirkes af, hvorvidt hydratiseringen foregår forseglet eller ikke-forseglet. Ikke-forseglet hærdning kan foregå i f.ex. vand eller luft med evt. heraf følgende yderligere cementhydratisering, hvis der er tilgang af ekstra vand, eller mindre cementhydratisering, hvis systemet evt. udtørre og mangler vand. Systemerne vil få forskellige porestrukturer. Med øget mængde hydratiseringsprodukter fås mindre porøsitet og mere finporøs struktur i materialet, dvs. der bliver færre og mindre porer.

Temperaturen vil påvirke cementens hydratiseringshastighed. Hastigheden stiger med øget temperatur. En tæt struktur kan forestilles at bremse udbredelsen af cementhydratiseringsprodukter, og dermed påvirke strukturen til en struktur med flere og større porer i områder langt fra cementpartiklerne og en mere tæt struktur nær ved cementpartiklerne.

Seperation af partikler

Ved seperation kan der dannes porer under f.ex. tilslagspartikler p.g.a. blokering for opad søgende væske. Seperation af partikler kan forekomme p.g.a. tyngdepåvirkning eller vibreringspåvirkning. Seperation er mest forekommende i materialer med store porer indeholdende store vandmængder i forhold til faststof.

Partikelsammensætning i bindemiddel

Porestrukturen afhænger af partikelsammensætningen, såsom cementindholdet og indhold af øvrige kemisk aktive partikler. Med en øget mængde hydratiseringsprodukter mindskes porøsiteten og porestørrelserne. Porestrukturen afhænger ligeledes af partikelstørrelsesfordelingen, f.ex. tætning af hulrum med ultrafine partikler af hensyn til udgangspaknings-tæthed. Ved tilsætning af ultrafine partikler mindskes porestørrelserne i udgangsmaterialet inden hydratisering og porøsiteten mindskes. Ved hydratisering sker der en yderligere mindskelse af porøsitet og porestørrelser.

Påvirkning efter hærkning

Porestrukturen i et delvist eller fuldstændigt hydratiseret materiale kan ændres ved ydre påvirkninger som f.ex. lastpåvirkning, frost, udtørring, som alle kan bevirke ødelæggelser og dermed revner, eller karbonatisering, der øger tætheden i materialet.

3.5.3. Karakterisering af porestruktur i cementbaserede materialer.

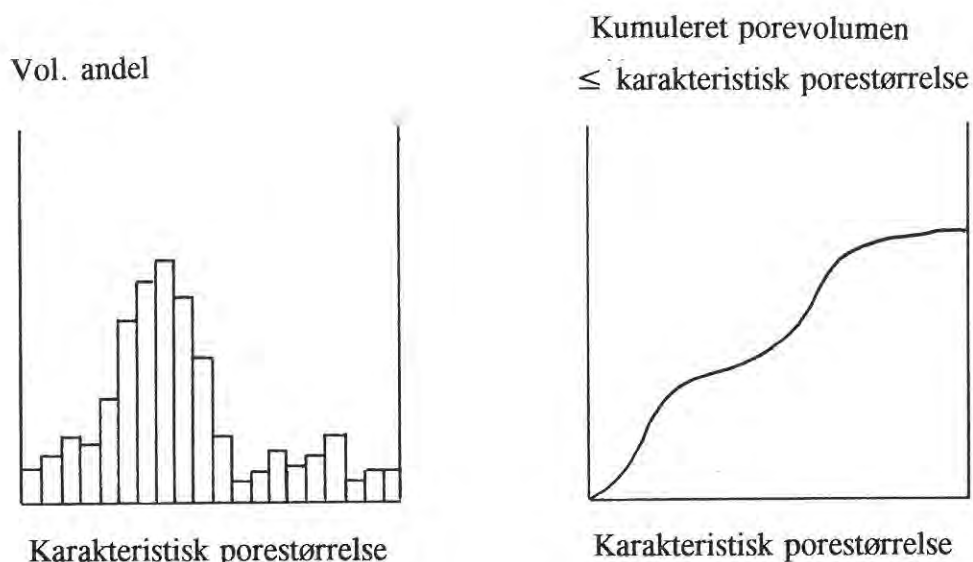
Porer karakteriseres ved deres mængde, størrelse og form. Poreform kan variere fra kugleformede, diskrete porer til sammenhængende porer omkring partikler og gennemgående kanaler.

Størrelsen af porer kan angives som en karakteristisk porestørrelse som f.ex. diameter eller radius i kugleformede porer eller cirkulær-cylindriske porer, som "korde-længder" i givne tværsnit i porer, eller som en funktion af materialets specifikke overflade, $S = A/V$, karakteristisk porestørrelse $= S^{-1} = V/A$. Angivelse af porestørrelser inkluderer en definition af nøjagtigheden, hvormed størrelsen bestemmes.

Porestørrelser opdeles i betonterminologi i makroporer, kapillarporer og gelporer. Makroporer omfatter luftbobler iblandet til frostsikring af størrelsen $5 \mu\text{m} - 0,5 \text{ mm}$ og luftporer hidhørende fra utilstrækkelig bearbejdning af størrelse $> 0,5 \text{ mm}$. Kapillarporer er den del af de oprindelige hulrum, der ikke er udfyldt tilstrækkeligt med hydratiseringsprodukter. Kapillarporerne er af størrelsesordenen $2 \text{ nm} - 5 \mu\text{m}$. Gelporer er hulrummene mellem partiklerne i hydratiseringsprodukterne - gelen. De er af størrelsesordenen $0,5 - 2 \text{ nm}$, jvnf. Herholdt, Aa. D. m.fl. /8/. Porestørrelse bestemmes og angives oftest under antagelse af en given poreform, ofte cirkulær-cylindriske porer. En absolut bestemmelse af poreform og porestørrelser - og dermed en fuldstændig nøjagtig kortlægning af porestrukturen - er praktisk taget umulig.

For porøse materialer "i samme familie", samme poreform, samme porøsitet, samme art kemiske reaktioner m.m., er en absolut bestemmelse af porestrukturen ikke afgørende for relative sammenligninger af materialerne under samme antagelser. Problemer kan opstå ved sammenligninger af materialer "af forskellig familie", hvor samme antagelser kan være fejlagtige.

Mængden af porer i et materiale kan angives som materialets porøsitet - volumen af porer i forhold til total volumen. Mængden af porer kan udspecificeres til fordeling på enkelte karakteristiske porestørrelser, som atter kan summeres til volumen af porer mindre eller større end en vis karakteristisk størrelse, se f.ex. figur 3.5.2.



Figur 3.5.2. Porestrukturanalyser resulterer ofte i angivelse af poremængder af en given porestørrelse. Porestørrelsesfordelinger kan angives som mængde porer i et givent karakteristisk porestørrelsesinterval eller evt. som en kumuleret mængde porer med en given karakteristisk porestørrelse.

Kanalformede, sammenhængende porer er mest forekommende i cementbaserede materialer. Kugleformede, diskrete porer forekommer hovedsageligt i forbindelse med tilsætning af luftindblandingsmiddel. Diskrete porer kan også fremkomme ved indkapsling af luft under blanding og udstøbning; der er tale om makroporer ofte af størrelse $> \text{ca. } 5 \mu\text{m}$. Luftindblanding foretages for at frostsikre konventionelle cementbaserede materialer, hvor der er risiko for frysning af porevandet. I veldispergerede LCD-materialer med højt cementindhold (mindst ca. 25 vol-% af C+FA) er frostsikring opnået ved en tæt struktur med små porer, der sikrer, at porevandet forbliver på væskeform ved temperaturer ned til ca. $-30 - -40^\circ\text{C}$.

Sammenhængende hulrum omkring f.ex. tilslagspartikler kan opstå p.g.a. mangelfuld vedhæftning eller lav partikelkoncentration i grænsezonerne. Vide grænsezoner og stor koncentration af tilslagspartikler øger muligheden for sammenhængende hulrum. Ved at mindske grænsezonerne, f.ex. ved tilsætning af ultrafine partikler i veldispergerede blandinger, hvorved partikelkoncentrationen øges omkring tilslagspartikler, begrænses muligheden for sammenhængende hulrum.

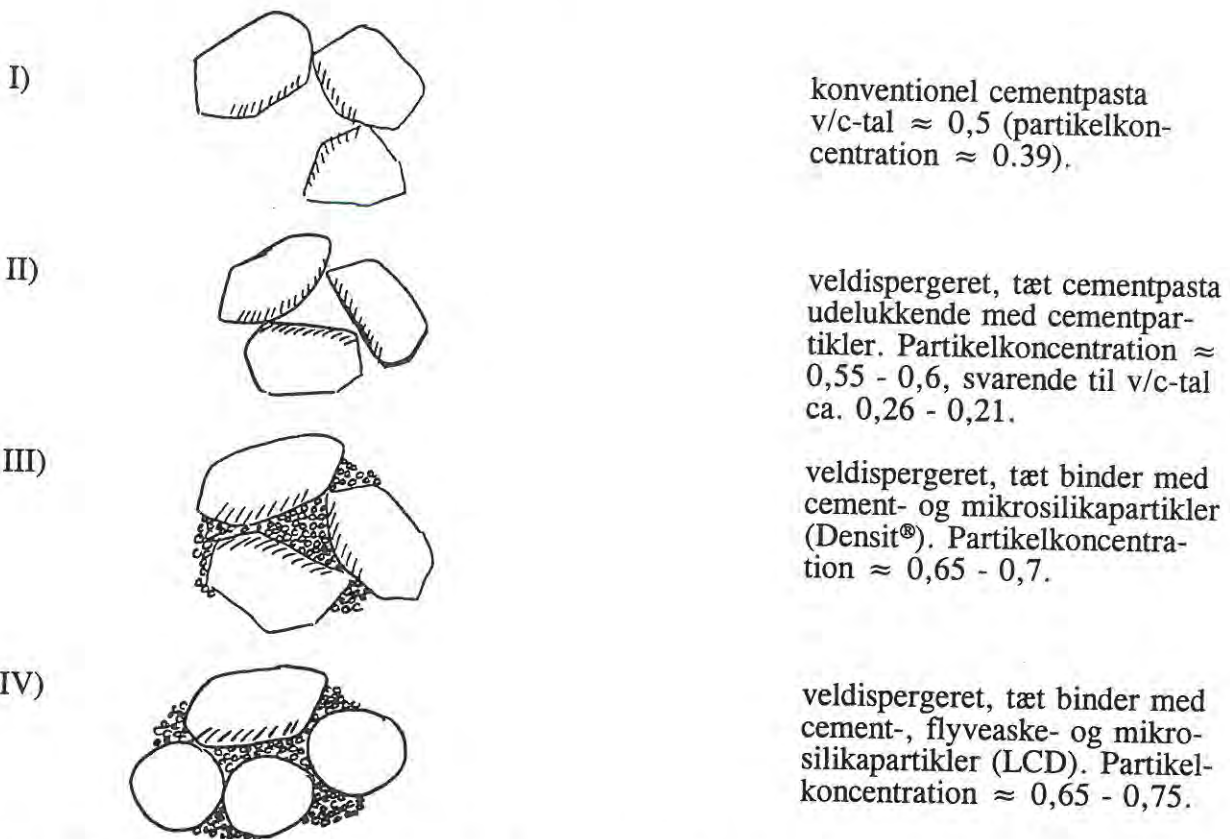
Af hensyn til transport af f.ex. ioner, gas, vand, vanddamp ønskes ofte en tæt struktur med en lille poremængde bestående af små porer, der vanskeliggør transport. Ved indbygning af ultrafine partikler i veldispergerede bindere, mindskes størrelsen af kanalerne mellem partiklerne i udgangsmaterialet væsentligt, hvorved transport besvæ-

liggøres. Efter hydratisering og en evt. kemisk reaktion med de ultrafine partikler mindskes kanalerne yderligere.

Ved en tæt, homogen fordeling af såvel byggesten (ultrafine og fine partikler) som "limgivere" (cement) i bindere opnås et slutprodukt med en tæt og ensartet struktur. Porestrukturen vil bestå af fine porer, der er homogent fordelt i materialet.

Mængden af cement er afgørende for den tætnende, styrkegivende struktur hidhørende fra hydratiseringsprodukterne. En utilstrækkelig cementmængde resulterer i manglende sammenlimning af partiklerne samt mangelfuld tætning af hulrum mellem partiklerne.

I figur 3.5.3 er partikelarrangementet før hydratisering i forskellige partikelsystemer illustreret. Partikelsystemerne er h.h.v. I) konventionel cementpasta uden tilsætning af dispergeringsmiddel, II) veldispergeret cementpasta bestående af cementpartikler, III) veldispergeret binder bestående af cement og ultrafine partikler, som kan være enten reaktive eller ikke-reaktive og IV) veldispergeret binder bestående af cement, fine partikler og ultrafine partikler. De betragtede partikelsystemer benyttes ved diskussion af bindemidlernes egenskaber i næste kapitel.



Figur 3.5.3. Partikelarrangementer før hydratisering for fire materialer, der betragtes ved diskussion af materialernes struktur og egenskaber. De to sidstnævnte materialetyper spænder vidt i sammensætning, og specielt type IV behandles med henblik på forskellige partikelsammensætninger svarende til spektret af LCD-materialer i projektet.

System I vil under hydratisering af cementen fra udgangssituationen til slutsituationen udfylde hulrummene med hydratiseringsprodukter delvist. Hydratiseringsprodukterne vil antagelig bestå af dels indre hydratiseringsprodukter dér, hvor det uhydratiserede cement var før, og ydre hydratiseringsprodukter i udgangshulrummene. Der er i udgangssituationen store hulrum mellem cementpartiklerne, og hydratiseringsprodukterne, der udfylder disse, vil få stor porøsitet, dels p.g.a. at hydratiseringsprodukterne fylder mindre end udgangsmaterialerne og dels p.g.a. væskeoverskud.

System II vil som system I ved hydratisering få udfyldt hulrummene mellem cementpartiklerne med hydratiseringsprodukter delvist. Porøsiteten i hydratiseringsprodukterne vil blive mindre end for system I. Systemet indeholder ikke tilstrækkeligt vand til en fuldstændig hydratisering af cementen. Porøsiteten i materialet hidhører fra at hydratiseringsprodukterne fylder mindre end udgangsprodukterne.

Hydratisering i systemerne I og II vil ved højere temperatur forløbe hurtigere, og materialerne vil opnå slutstruktur tidligere end ved en lavere temperatur.

I system III er hulrummene i udgangsmaterialet udfyldt af ultrafine partikler, hvorved partikelkoncentrationen er øget til ca. 0,65 - 0,7. Ved hydratiseringen af cement vil hydratiseringsprodukterne sammenlime den i forvejen tætte struktur, og samtidig gøre den endnu tættere. Ved en partikelsammensætning på 25 vol-% mikrosilika og 75 vol-% cement indeholder bindemidlet ikke tilstrækkeligt vand til, at cementen kan hydratisere fuldstændigt. De uhydratiserede cementpartikler vil da virke som stive partikler i materialet. Slutstrukturen afhænger af om de ultrafine partikler er reaktive eller ikke-reaktive. Hvis de ultrafine partikler er ikke-reaktive vil hydratiseringsprodukterne lægge sig uden på partiklerne og herved lime strukturen sammen. Hvis de ultrafine partikler er reaktive, vil der imellem partiklerne være hydratiseringsprodukter fra dels cementen og dels fra de ultrafine partikler. Man kan forestille sig, at det vil give stærkere bindinger mellem de enkelte slags partikler. Mikrosilika regnes for at have puzzolane egenskaber.

I system IV er dele af cementen (fra 0 - 98,5 %) erstattet af andre partikler af cementfinhed, her flyveaske. Styrken af bindingerne mellem partiklerne vil aftage med afstanden til cementpartiklerne, således at der i stor afstand fra cementpartikler i materialet vil være svagere grænsezoner og formodentlig grovere struktur. Ved ekstrem stor substitution af cement, vil der være stor afstand mellem cementpartiklerne, og dermed store områder med manglende hydratiseringsprodukter. Ved øget temperatur kan hydratiseringsprocessen forløbe hurtigere, men p.g.a. den store pakningstæthed formodes det, at hydratiseringsprodukterne kun transporteres med lav hastighed, og dermed ikke kan "nå" ud i store afstande.

I LCD-materialer med højt cementindhold vil den store mængde hydratiseringsprodukter sammenholdt med indholdet af ultrafine partikler bevirke, at porestrukturen i bindemidlet bliver finporøs - porøsiteten bliver lille og porestørrelserne små. I LCD-materialer med lille cementindhold bliver porestrukturen, p.g.a. en lille hydratiseringsmængde, grovporøs trods indhold af ultrafine partikler. Både porøsiteten og porestørrelserne bliver større.

I LCD-bindemidler, som ikke indeholder tilstrækkeligt vand til, at cementen kan hydratisere fuldstændigt, vil uhydratiserede cementpartikler virke som stive partikler i materialet. Ud over en mere jævn fordeling af hydratiseringsprodukter og en bedre kontakt i grænsezonerne vil der formodentlig ikke være stor forskel på strukturen og egenskaberne af LCD-bindemidler med et cementindhold på f.ex. 25 vol-% af cement + flyveaske og på 100 vol-% af cement + flyveaske.

3.6. Mekaniske egenskaber.

I kapitel 3.6 beskrives nogle af de fysiske egenskaber af LCD-materialer set i forhold til egenskaber af materialer med andre strukturer. Der tages udgangspunkt i strukturerne i konventionel cementpasta og Densit®- og LCD-bindemidler, som er beskrevet i kapitlet "Porestruktur". Egenskaberne, der er belyst, er densitet, styrke, elasticitetsmodul, svind og frostmodstand.

Der er en nøje sammenhæng mellem materialers struktur og deres fysiske egenskaber. De fysiske egenskaber, der påvirkes af materialets struktur er:

- * Mekaniske egenskaber: Densitet
 Styrke
 Elasticitet
- * Termiske egenskaber: Varmekapacitet
 Varmetransport
 Varmeudvidelse
- * Faseligevægte af poremediet mellem tilstandsformerne:
 Faststof (is)
 Flydende (vand); frit eller fysisk adsorberet
 Gas (vanddamp)
- * Transportegenskaber; transport af:
 ioner
 gas
 væske

I praksis betyder ovenstående, at cementbaserede materialers egenskaber, såsom densitet, styrke, elasticitet, svind, krybning, tæthed overfor vand og gas, holdbarhed, frostmodstand, korrosionsmodstand og el-modstand afhænger af materialernes faststof- og porestruktur.

Ved at inddrage kendskab til sammenhænge mellem struktur og egenskaber i designet af materialer, er det muligt at opnå ønskede egenskaber i materialet ved at designe mod ønskede strukturer. I porestrukturanalyser af porøse materialer er det muligt, at udnytte sammenhænge mellem struktur og egenskaber til at bestemme porestrukturen, så nøjagtigt som teknikker og antagelser tillader det.

I det følgende diskuteres LCD-materialers egenskaber - primært mekaniske - ud fra deres struktur. LCD-materialerne sammenholdes dels indbyrdes og dels med konventionelle materialer. Bl.a. relateres egenskaberne til partikelsystemerne I - IV vist i afsnittet "Porestruktur".

3.6.1. Densitet.

Densiteten af beton eller mørtel influeres af bindemidlernes densitet med en relativ indflydelse, der svarer til mængden af bindemiddel i materialet.

Densiteten af cementbaserede bindemidler afhænger af mængden og densiteten af de enkelte slags partikler samt af vandindholdet. I det hærdede materiale indvirker materialets vandmætningsgrad på densiteten.

Materialer med høj partikelkoncentration, som III og IV, har en høj densitet, mens systemer som I har en lidt lavere densitet. Partikelsammensætningen i systemerne III og IV kan variere, og dermed varierer densiteten p.g.a. partiklernes forskellige densiteter. I systemer indeholdende cement, flyveaske og mikrosilika, vil et øget cementindhold bevirke øget densitet. Det skyldes dels, at cement har højere densitet end flyveaske og mikrosilika og dels, at et øget cementindhold bevirker en større mængde kemisk bundet vand i hydratiseringsprodukter. Det kemisk bundne vand indgår i faststofstrukturen og fordamper ikke fra materialet.

Typiske værdier for densiteten for forskellige bindersystemer er beregnet ud fra typiske volumenandele af delkomponenterne i binderen samt faststofdensiteten af delkomponenterne, og er som følger:

Konventionel cementpasta med $v/c = 0,5$: $\rho = 1839 \text{ kg/m}^3$

Densit; MS-25 %, C-100 %, $c_{p\text{-binder}} = 65 \%$: $\rho = 2243 \text{ kg/m}^3$

LCD-binder; MS-25 %, C-25 %, FA-75 %, $c_{p\text{-binder}} = 65 \%$: $\rho = 1933 \text{ kg/m}^3$

LCD-binder; MS-25 %, C-3 %, FA-97 %, $c_{p\text{-binder}} = 65 \%$: $\rho = 1843 \text{ kg/m}^3$

Ved at ændre arten af de fine binderpartikler i LCD-materialerne er det muligt at styre densiteten af binderen efter ønske om en evt. højere eller lavere densitet. I Aalborg Portland A/S regi er således demonstreret anvendelse af jernpulver med densiteten $\approx 7600 \text{ kg/m}^3$ i bindemidler, hvorved bindemidlernes densitet øges i forhold til anvendelse af konventionelle bindemiddelpartikler:

LCD-binder; MS-25 %, C-25 %, jern-75 %, $c_{p\text{-binder}} = 65 \%$: $\rho = 3870 \text{ kg/m}^3$

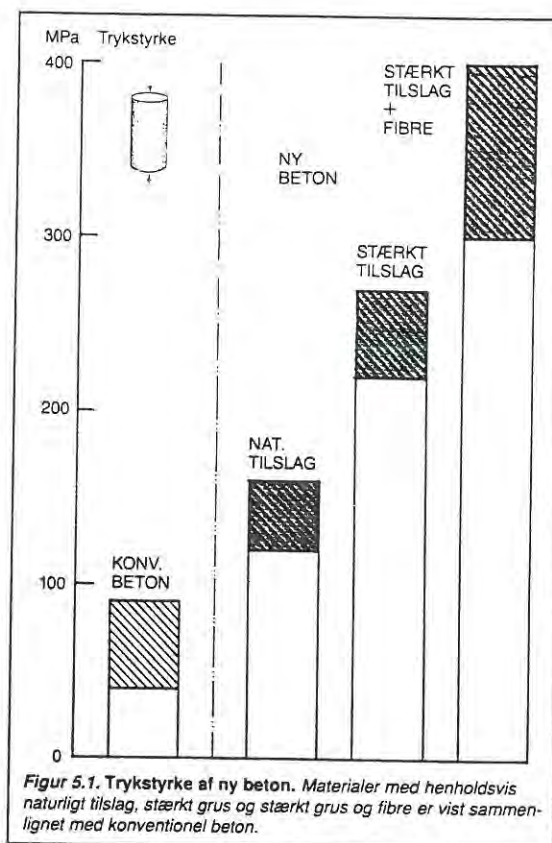
3.6.2. Styrke.

Styrke af cementbaserede materialer som beton er meget kompleks og afhænger bl.a. af materialets struktur, herunder porestørrelse og porøsitet, elasticitet og kontaktzonestruktur mellem hydratiseringsprodukter og tilslag. Såvel binderens som tilslagets egenstyrke indvirker på betons styrke, afhængig af forholdet mellem disse.

I figur 3.6.1 fra Bache /1/ er illustreret styrkeniveauer for konventionel beton og betoner baseret på ny teknologi med h.h.v. naturligt tilslag, stærkt tilslag og stærkt tilslag + fibre. Betonerne baseret på ny teknologi i figuren refererer til Densit®-betoner, svarende til C 100 % i "LCD-terminologi" anvendt i denne rapport, altså med en binder bestående af

cement og mikrosilika. Styrkeniveauerne præsenteret i figuren for ny Densit®-beton er tilsvarende for LCD-betoner med bindere med ikke for lille cementindhold, dvs. for materialer, hvor mindre end ca. 75 vol-% af cementen er erstattet af flyveaske. Trykstyrker af konventionelle betonmaterialer ligger typisk i området 40 - 80 MPa, hvor styrkerne i den høje ende svarer til konventionel højstyrkebeton. Densit®-betoner med naturligt kvartstilslag har styrker i området ca. 120 - 160 MPa. Styrken af LCD-betoner afhænger af, hvor stor en cementmængde, der er erstattet af andre partikler. Betoner, hvor ca. 94 vol-% af cementen erstattes af andre partikler, har styrker omkring 80-100 MPa, jvnf. /21/. Materialer, hvor op til ca. 75 vol-% af cementen erstattes af andre partikler har styrker i Densit®-klasse, dvs. i området 120 - 160 MPa for betoner. LCD-materialer, hvor mere end 94 vol-% af cementen erstattes af andre partikler har styrker omkring 10-20 MPa (mørtler), og anvendelsen af disse materialer ligger uden for konventionelle områder for armeret beton.

Figur 3.6.1. Styrkeniveauer for konventionel beton og betoner baseret på ny teknologi med h.h.v. naturligt tilslag, stærkt tilslag og stærkt tilslag + fibre. Betonerne baseret på ny teknologi refererer til betoner med Densit®-bindere. Bache, /1/.

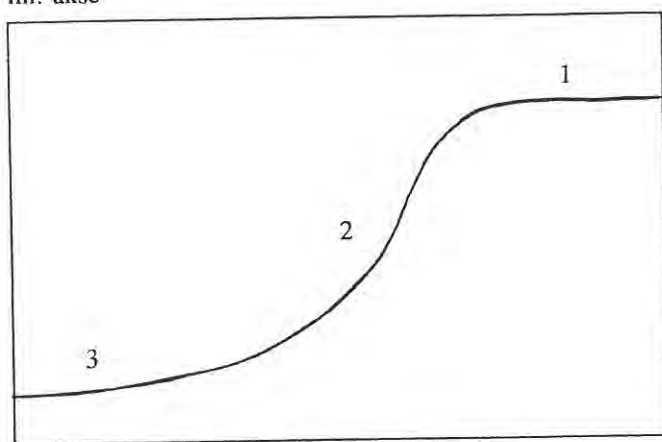


Betons styrke afhænger i væsentlig grad af binderens styrke. I figur 3.6.2 fra Bache /7/ er kompositmaterialers styrke i forhold til matrixens styrke illustreret som funktion af forholdet mellem partiklernes og matrixens styrke.

Figur 3.6.2. Forholdet mellem kompositmateriallets og matrixens styrke som funktion af forholdet mellem partiklernes og matrixens styrke. Efter Bache /7/.

I områder, hvor partiklernes styrke er væsentlig større end matrixens, (1) eller i områder, hvor partiklerne er væsentlig svagere end matrixen, (3) afhænger kompositmateriallets styrke stort set kun af matrixens styrke. I mellemområdet, (2), hvor partiklerne har samme styrke som matrixen eller kun er lidt svagere end matrixen er der ikke helt samme proportionalitet mellem matrixens og kompositmateriallets styrke.

Styrkeforhold
Beton/mørtel
lin. akse



Forhold mellem styrke
Sten/mørtel

log. akse

I konventionel beton er tilslaget normalt væsentligt stærkere end bindemidlet, område 1 i figur 3.6.2, og betonens styrke er dermed proportional med bindemidlets styrke. Ligeledes i tilfælde, hvor tilslaget er ekstremt svage partikler i forhold til bindemidlet, område 3 i figur 3.6.2, er betonens styrke proportional med bindemidlets styrke; f.ex. dobbelt så stærkt bindemiddel vil betyde dobbelt så stærk beton i situationer svarende til områderne 1 & 3. I mellem-området, illustreret ved område 2, hvor tilslag og bindemiddel har stort set samme styrke, eller hvor tilslaget er en smule svagere end bindemidlet, vil bindemidlets styrke også påvirke betonstyrken, men ikke så markant som i de to andre områder. En dobbelt så stærk matrice vil give en stærkere beton, men ikke en dobbelt så stærk beton. Alt i alt vil ændringer i bindemidlet, der resulterer i styrkeforøgelse i bindemidlet resultere i styrkeforøgelse i betonmaterialet. Det har været en væsentlig grund til, at de tætte og stærke Densit®- og LCD-bindere er udviklet på Aalborg Portland.

Styrken af cementbaserede bindemidler afhænger af størrelsen, mængden og egenskaberne af bindemidlets partikler, og hvordan de er arrangeret indbyrdes inden den kemiske strukturdannelse, samt af den dannede struktur ved hydratiseringen.

De væsentligste parametre for konventionel betons trykstyrke fremhæves i litteraturen, f.ex. Herholdt, Aa.D. m.fl. /8/ og Neville /9/, som

1) v/c-tal - vægtforholdet mellem vand og cement.

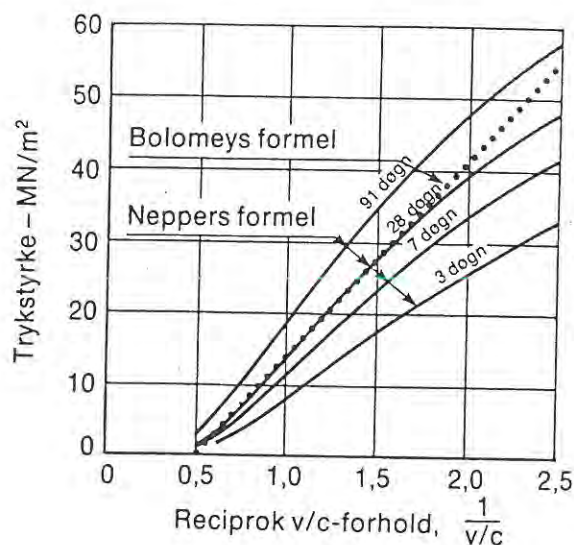
v/c-forholdet er i konventionel cementpasta fysisk set udtryk for pakningstætheden af cementpastaen før hydratiseringen,

$$c_p = \frac{\text{vol. cem.}}{\text{vol. cem.} + \text{vol. vand}} = \frac{\frac{c}{\rho_c}}{\frac{c}{\rho_c} + \frac{v}{\rho_v}} = \frac{\frac{c}{v}}{\frac{c}{v} + \frac{\rho_c}{\rho_v}}$$

Med stigende v/c-tal, dvs. faldende pakningstæthed, c_p , mindskes styrken. Se figur 3.6.3. Styrkens afhængighed af v/c-tallet beregnes ofte efter f.ex. Bolomeys formel,

$$f_c = K \cdot \left(\frac{1}{v/c} - \alpha \right), \text{ eller efter Neppers formel, jvnf. Herholdt, Aa.D. m.fl. /8/.$$

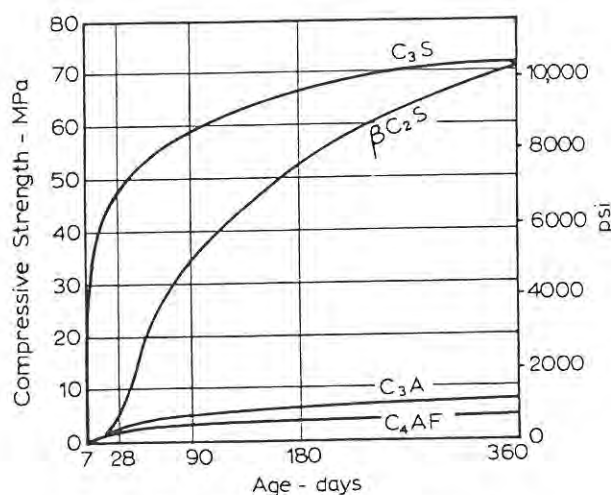
Figur 3.6.3. Styrkens afhængighed af v/c-tal, afbildet som funktion af c/v. Med faldende v/c-tal stiger styrken. I figuren er vist styrke beregnet ved hjælp af dels Bolomeys formel og dels Neppers formel. Fra Herholdt, Aa.D. m.fl. /8/.



2) Hydratiseringsgrad. Hydratiseringsgraden α defineres som mængden af hydratiseret cement i forhold til mængden af oprindelig cement. Styrken øges med øget hydratiseringsgrad.

3) Cementens kemiske sammensætning.

Cementens kemiske sammensætning indvirker på styrkeudviklingen, idet de enkelte klinkerminerale ikke har samme styrkeudvikling. Se endvidere figur 3.6.4.



Figur 3.6.4. Styrkeudvikling af de enkelte klinkerminerale. Bindemidlets styrkeudvikling afhænger af cementens sammensætning af de enkelte klinkerminerale. Fra Neville [9].

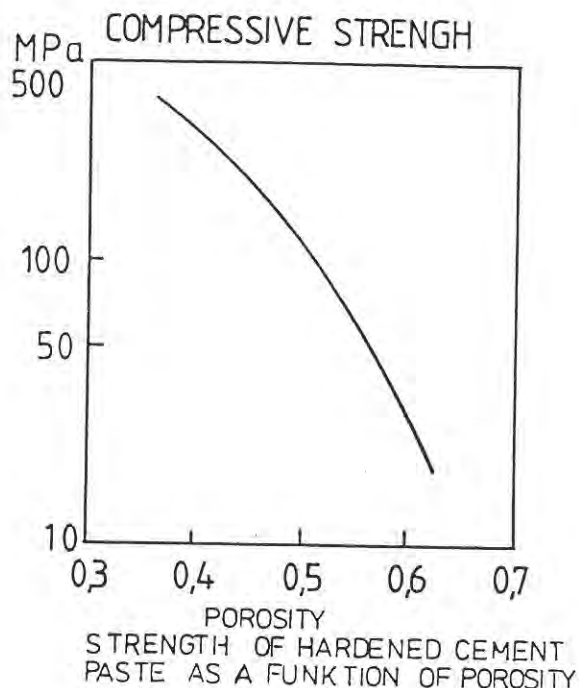
Andre forhold som f.ex. temperatur, hærdetid, cementfinhed og tilsætningsstoffer har en effekt på styrken, som kan karakteriseres ud fra deres indflydelse på hydratiseringsgraden. F.ex. kan det antages, at styrken af betoner med samme v/c-tal ved samme hydratiseringsgrad, α , er uafhængig af cementfinheden.

For Densit®- og LCD-bindemidler udnyttes de indgående partiklers karakteristika, størrelse, art m.m., helt anderledes, hvorfor der for disse materialer er andre forhold, der har indflydelse på styrken.

Pakningstætheden af partiklerne, c_p , har stadig indflydelse på styrken. I Densit®- og LCD-bindemidler kan pakningstæthedens effekt på styrken differentieres i forhold til bindemidlets enkelte slags partikler, i modsætning til i konventionel cementpasta, hvor den totale pakningstæthed, udtrykt ved v/c-tallet, betragtes.

I figur 3.6.5 er styrken som funktion af porøsiteten før hydratisering illustreret for cementpasta. I bindemidler med flere typer binderpartikler vil en øget pakningstæthed i ellers ens sammensatte bindemidler, dvs. samme volumenforhold mellem de enkelte binderpartikler, øge styrken. Bindere af type I med en åben struktur inden hydratisering, og med en stor porøsitet i det hærdede materiale vil således opnå lave styrker sammenlignet med de veldispergerede systemer II - IV (ikke LCD-bindere med ekstremt lavt cementindhold).

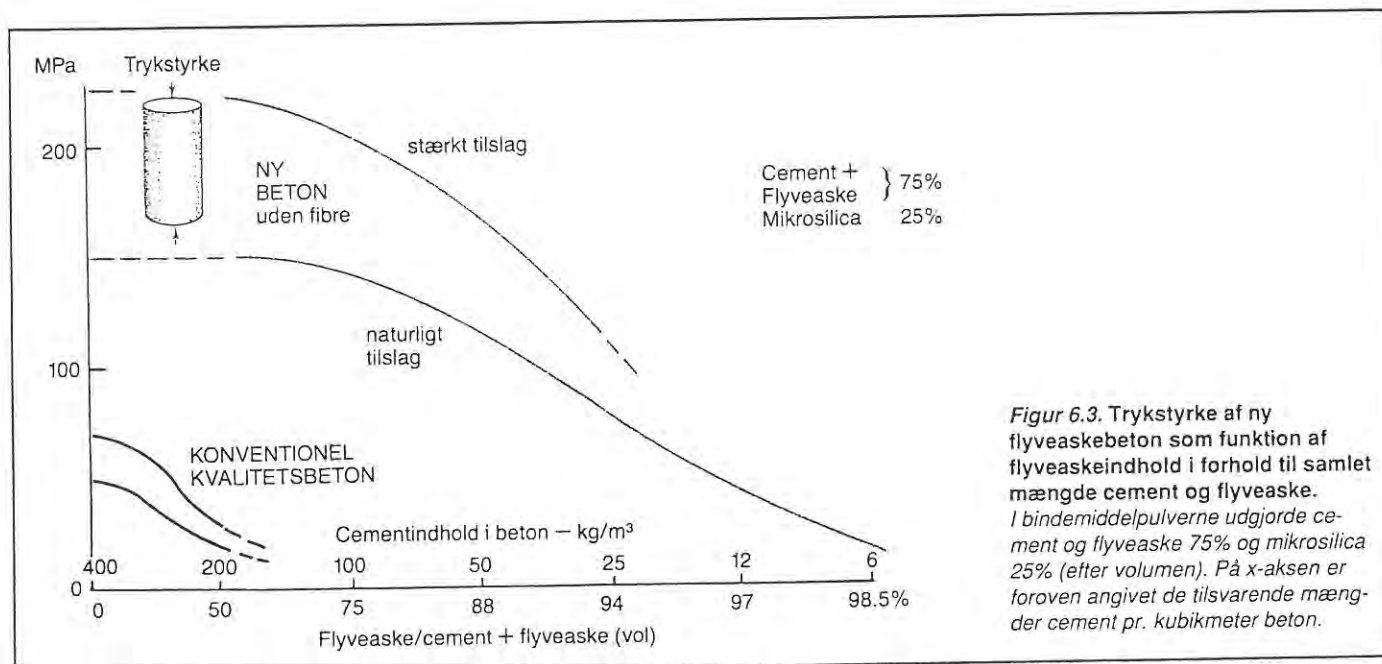
Figur 3.6.5. Styrken af hærdet cementpasta som funktion af porøsiteten af den friske, ikke-hydratiserede cementpasta. Med faldende porøsitet, dvs. stigende pakningstæthed, stiger styrken af hærdet cementpasta. Figuren refererer til små cylindriske pulverpressede prøver (ca. 1 cm³) fremstillet ved vibropresning med oscillerende tryk op til 10 MPa. Fra Bache /4/.



Ændringer i partikelsammensætningen i LCD-bindemidler, der bevirker større pakningstæthed i bindemidlet vil ikke nødvendigvis øge styrken. Dels påvirker partikelkoncentrationen af cement styrken, og dels indvirker partikelkoncentrationen af ultrafine partikler på styrken. Endelig kan arten af partikler med henblik på kemisk aktivitet indvirke på styrken.

Ovenstående forhold illustreres i det følgende. Hvis store dele af kantede cementpartikler erstattes med runde ikke-reaktive partikler af samme finhed fås en lidt forbedret pakningstæthed i bindemidlet. Styrkeforøgelsen p.g.a. en øget pakningstæthed skal imidlertid opveje et evt. styrketab ved at indholdet af cement mindskes, for at der totalt bliver en styrkeforøgelse. Grunden til at der skrives et "evt. styrketab" er, at hvis cementen ikke har mulighed for at hydratisere fuldt i systemet, vil en mindskelse af cementindholdet ikke medføre væsentlige styrketab - det gælder i de meget cementrige LCD-systemer.

Der er ikke stor forskel mellem "slut"-styrken af materialer uden substitution af cementen og materialer, hvor 75 vol-% af cementen er erstattet af andre partikler (flyveaske). Årsagen kan være, at cementen i bindere med mindre end 75 vol-% cement erstattet ikke er fuldt hydratiseret (p.g.a. vandmangel eller, hvis vand er tilgængeligt, begrænsning af volumenet). De uhydratiserede cementpartikler vil virke som byggesten svarende til de substituerende partikler i binder med 75 vol-% substituerende fine partikler. Evt. vil det uhydratiserede cement have større vedhæftning til hydratiseringsprodukterne p.g.a. fysisk og kemisk sammenhæng mellem indre hydratiseringsprodukter og uhydratiseret kerne. Den større vedhæftning kan give den lille styrkeforskel i forhold til materialer med 75 vol-% flyveaskepartikler med fuldt hydratiseret cement. I figur 3.6.6 er betonens styrke illustreret som funktion af mængden af cement, der er erstattet af flyveaskepartikler.



Figur 3.6.6. Trykstyrke af LCD-materialer. Trykstyrke af beton/mørtel som funktion af mængde af flyveaske i finpartikeldelen, cement + flyveaske, dvs. mængden af cement, der er erstattet med flyveaskepartikler. Til sammenligning er vist styrke af konventionel højstyrkebeton. Fra Bache /1/.

Hvis man ser på to bindemidler med h.h.v. 6 vol-% cement af cement + flyveaske (94 % substitueret) og 100 vol-% cement af cement + flyveaske (0 % substitueret) til tidspunkter, hvor lige meget cement er hydratiseret i de to bindere, er det sandsynligt, at binderen med 100 vol-% cement af cement + flyveaske har størst styrke. Cementpartiklerne i udgangsmaterialet og dermed hydratiseringsprodukterne er fordelt mere homogent med mindre afstande i materialet med 100 vol-% cement; p.g.a. lav cementkoncentration i C 6% vil der i delområder være mangel på hydratiseringsprodukter til at binde partiklerne sammen.

Ved at inkorporere ultrafine partikler i hulrummene mellem de tætpakkede fine partikler mindskes porøsiteten i det friske bindemiddel, dvs. pakningstætheden øges. Samtidig mindskes størrelsen af hulrummene mellem partiklerne fra at være af størrelsesorden som fine partikler, ca. 10 μm , til at være af størrelsesorden som ultrafine partikler, ca. 0,1 μm . Både den øgede pakningstæthed og mindskelsen af porestørrelse p.g.a. ændret partikeldimension virker styrkeforøgende, se figur 3.6.7. Jvnf. endvidere Bache /4/.

Figur 3.6.7. Styrkens afhængighed af partikeldimension for keramiske materialer. Hulrummene mellem partikler i ikke-hærdede materialer vil være af størrelsesorden som de oprindelige partikler. Med mindsket partikeldimension vil hulrummenes størrelse mindskes, hvilket vil medføre højere styrke. Fra Bache [7].

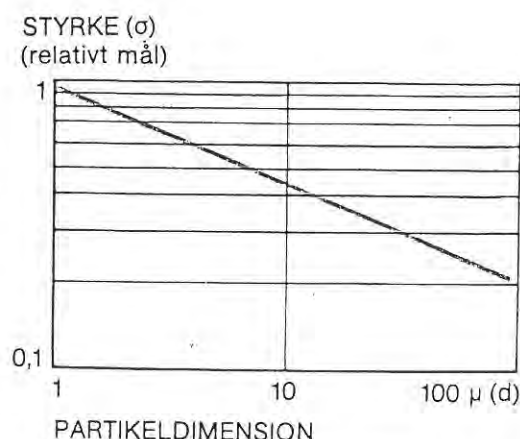
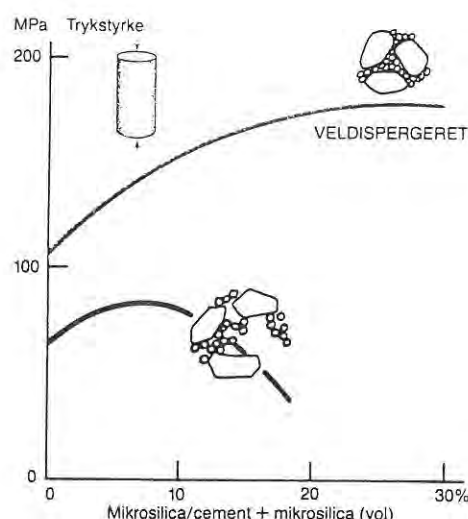


Fig. 6. Styrke af sintrede keramiske materialer i afhængighed af partikeldimension (efter Kingery [2]).

Størrelsen af hulrummene mellem de fine partikler, cement + flyveaske, sætter en øvre grænse for indholdet af ultrafine partikler med henblik på at opnå en øget pakningstæthed. Hvis indholdet af ultrafine partikler er større end svarende til maksimal opnåelig pakningstæthed i hulrummene mellem de tæt pakke fine partikler, vil de ultrafine partikler påvirke pakningstætheden af de fine partikler og dermed mindske den totale pakningstæthed. I figur 3.6.8 er illustreret styrkens afhængighed af indholdet af ultrafine partikler, mikrosilika, i henholdsvis et veldispergeret system og et ikke-dispergeret system.

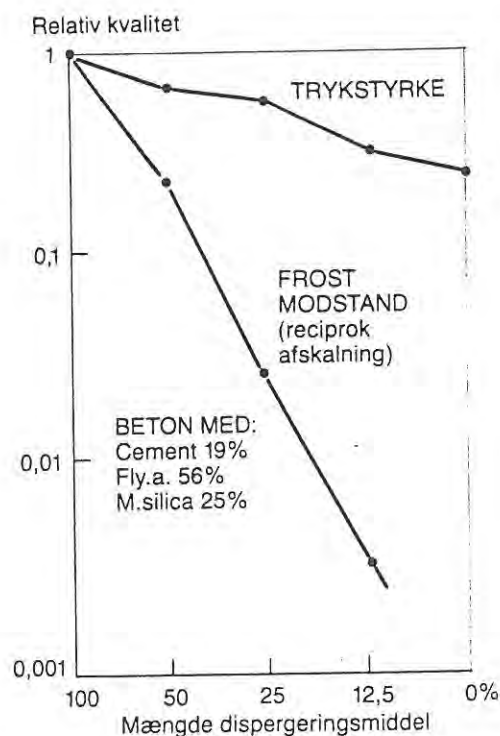
Figur 3.6.8. Principskitse af styrke som funktion af indhold af ultrafine partikler i h.h.v. konventionelt ikke-dispergeret system og veldispergeret system. Fra Bache [1].



I veldispergerede systemer som II - IV fås betydelige styrkeforøgelser ved tilsætning af ultrafine partikler under samtidig reduktion af vandindholdet. I ikke-dispergerede systemer, I, vil tilsætning af store mængder ultrafine partikler give øget porøsitet og inhomogenitet, hvilket bevirker lavere styrke.

En øget homogenitet giver øget bindemiddelstyrke. Homogeniteten kan udtrykkes som graden af dispergering. Et veldispergeret bindemiddel giver mulighed for en homogen fordeling af partikler og væske uden indvirkning af overfladekræfter fra partiklerne. Det betyder øget pakningstæthed, som igen øger styrken. I figur 3.6.9 ses bl.a. trykstyrkens afhængighed af indholdet af dispergeringsmiddel.

Figur 3.6.9. Figuren viser bl.a. trykstyrke af "ny flyveaskebeton" som funktion af indholdet af dispergeringsmiddel. 0 %, 12,5 %, ..., dispergeringsmiddel refererer til tilsætning af 0 %, 12,5 % af den maksimalt anvendte mængde dispergeringsmiddel, 100 %, svarende til mængden for at få en veldispergeret blanding. Ved et øget indhold af dispergeringsmiddel fås en øget pakningstæthed samt øget homogenitet. Fra Bache /1/.



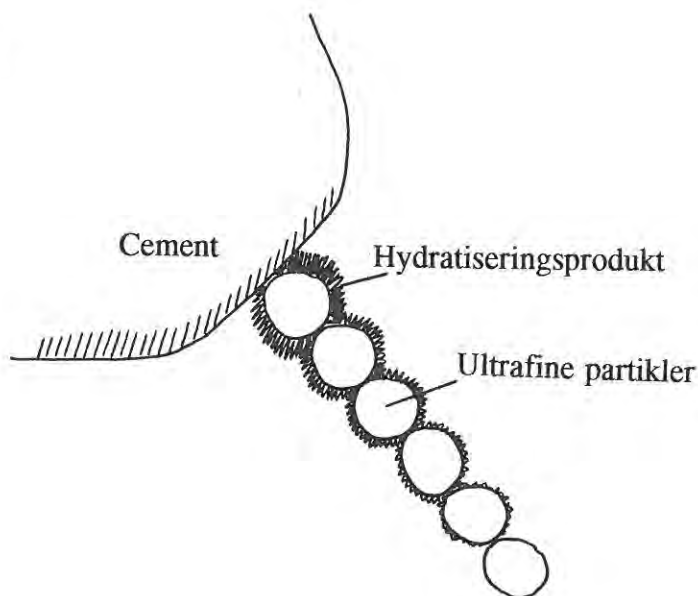
Arten af bindemiddelpartikler, der ikke er cement har betydning for styrken af bindemidlet, idet de kan have større eller mindre puzzolaneffekt. Puzzolaneffekt af partiklerne kan øge styrken, idet der dannes styrkegivende kemiske strukturer mellem partiklerne. Grænsezonen mellem inaktive partikler udgøres af en fysisk binding af limstof fra hydratiseringsprodukter. I tabel 3.6.1 ses indflydelsen af henholdsvis puzzolan- og filler-effekt på styrken for materialer tilsat h.h.v. mikrosilika og ikke-reaktivt filler-materiale, "carbon black", med samme form og størrelse som mikrosilika, Bentur & Goldman /10/.

	28 days compressive strength, MPa		
	Reference	Carbon Black	Silica Fume
Concrete	70.0	81.8	91.1
Paste Matrix	86.4	67.8	86.8

Tabel 3.6.1. 28 døgns trykstyrke af betoner med samme v/c-tal på 0,40. Bindemidlerne består af portland cement (reference) og portland cement med 18 % erstatning af ikke-reaktiv filler (carbon black) eller puzzolan filler (mikrosilika). Fra Bentur & Goldman /10/.

I LCD-materialer med ekstremt lave cementindhold kan mængden af hydratiseringsstof i grænsezonerne mellem de ultrafine partikler tænkes at aftage med afstanden fra cementpartiklerne. Det betyder en inhomogen fordeling af de styrkegivende hydratiseringsprodukter. Det illustreres i figur 3.6.10.

Figur 3.6.10. Illustration af fordeling af hydratiseringsprodukter i LCD-bindemidler med lavt cementindhold. Tæt ved cementpartiklerne er koncentrationen af hydratiseringsprodukter stor, og dermed fås en effektiv "sammenlimning" af de øvrige partikler, mens koncentrationen af hydratiseringsprodukter i stor afstand fra cementpartiklerne er lille, hvorved der fås en ikke-effektiv "sammenlimning" i grænsezonerne.



Effekten på styrken ved den inhomogene fordeling af hydratiseringsprodukter i LCD-bindere med lavt cementindhold er ikke helt så stor, hvis de ultrafine partikler er reaktive og dermed selv danner grænsezoner med en vis styrke.

3.6.3. Elasticitetsmodul.

Stivheden af beton eller mørtel opbygget af partikler og matrice, sand og sten og bindemiddel, er en funktion af volumenandelen af h.h.v. partikler og matrice, V_p , V_m , samt stivheden af disse, udtrykt ved elasticitetsmodulet, E_p , E_m . Flere modeller er i tidens løb udviklet til beregning af elasticitetsmodulet af et komposit-

materiale ud fra kendskab til delmaterialernes volumenandel og elasticitetsmodul. Som grænsemønstre nævnes parallel- og serie-model, som afgrænser området for elasticitetsmodulet, hvori andre modeller er foreslået, jvnf. Nepper-Christensen /11/.

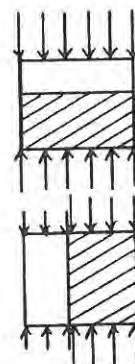
For et 2-fase-system (bindemiddel + tilslag) ser modellerne således ud:

Serie-model:
(homogen spænding)

$$\frac{1}{E} = \frac{V_m}{E_m} + \frac{V_p}{E_p}$$

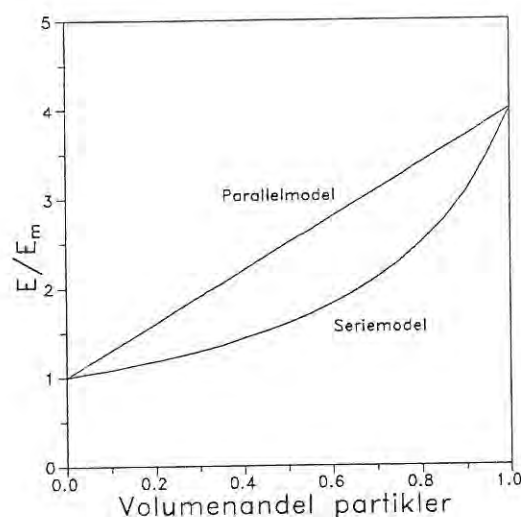
Parallel-model:
(homogen tøjning)

$$E = V_m \cdot E_m + V_p \cdot E_p$$



Den relative betydning af bindemidlets stivhed fremgår af figur 3.6.11, hvor kompositmateriallets elasticitetsmodul normeret med hensyn til matrixens elasticitetsmodul er vist som funktion af partikelkoncentrationen ved h.h.v. parallel- og seriemodel.

Figur 3.6.11. Kompositmateriallets elasticitetsmodul normeret med hensyn til matrixens elasticitetsmodul som funktion af partikelkoncentrationen beregnet ved henholdsvis parallel- og seriemodel for et 2-fase-system. I eksemplet er anvendt forholdet 4 mellem partiklernes stivhed og bindemidlets stivhed, $E_p/E_m = 4$.



Bindemidlets stivhed afhænger af stivheden og volumenkoncentrationen af binderpartiklerne samt af hydratiseringsprodukterne.

Kvalitativt bliver stivheden af bindemidlet større med større stivhed af binderpartiklerne, større volumenandel af binderpartikler, forudsat at stivheden af binderpartiklerne er større end stivheden af hydratiseringsprodukterne, samt med øget mængde af hydratiseringsprodukter, der bidrager til finporøs struktur. Bindemidlets stivhed øges med alderen svarende til hydratiseringsgraden af cementen.

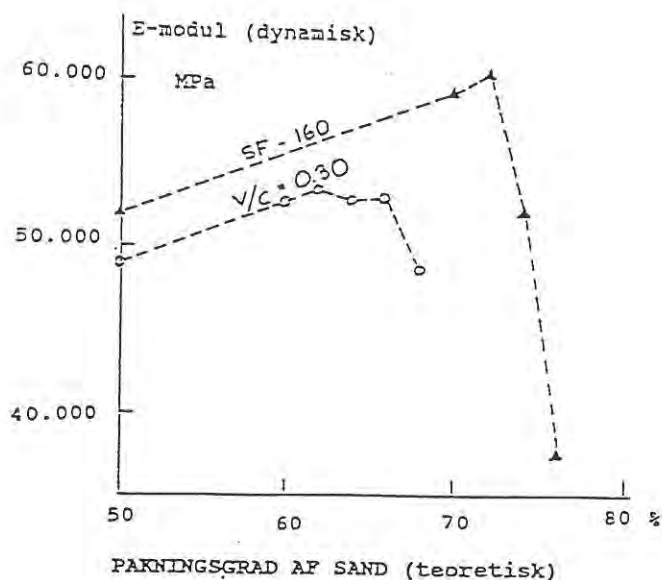
For LCD-materialer med høje cementindhold er stivheden som for Densit®-materialer,

hvor der ikke er substitueret dele af cementen med andre partikler. Typiske værdier for Densit®- og LCD-beton med højt cementindhold er ca. 55-75 GPa, /21/, mod ca. 40 GPa, Herholdt, Aa.D. m.fl. /8/, for konventionel beton.

Ved at ændre på bindemiddelsammensætningen kan der opnås variationer i bindemidlets stivhed. F.ex. kan der som erstatning for dele af cementen anvendes særligt stive partikler, som bidrager til stor stivhed af bindemidlet.

I projektet undersøges det dynamiske E-modul som funktion af hydratiseringstiden for LCD-mørtler med forskellige bindemiddelsammensætninger - dvs. med varierende cementindhold og varierende indhold af ultrafine partikler. Forsøgene begrænser sig til at omfatte bindemiddelsystemer med flyveaske og mikrosilika.

Veldispergerede bindemidler som Densit®- og LCD-bindemidler giver, p.g.a. stor flyde- og smøreevne, mulighed for at inkorporere en større volumenandel tilslag end i konventionel cementpasta, og samtidig opnå grænsezoner, der ikke forringer materialets stivhed ved stor partikelkoncentration, jvnf. Bache /3/. I figur 3.6.12 fra Bache /3/ ses stivheden af konventionel mørtel og mørtel fremstillet efter ny teknologi (SF-160) som funktion af indhold af tilslag. Det ses, at stivheden for konventionel mørtel falder, når indholdet af tilslag overstiger ca. 62 - 64 vol-%, mens mørtel med nye bindemidler (SF-160) har stigende stivhed med øget indhold af tilslag indtil ca. 70 vol-%. Fald i elasticitetsmodul fortolkes af Bache /3/ som en indikation på indre strukturfejl, f.ex. i grænsezonerne.



Figur 3.6.12. Dynamisk E-modul for mørtler som funktion af volumenandel kvartssand i forhold til totalt materiale volumen ("teoretisk pakningsgrad") med øverst: nye bindemidler (SF-160) nederst: konventionel cementpasta ($v/c = 0,30$). Fra Bache /3/.

3.6.4. Svind.

Beton deformeres ved ændring i fugtforhold i materialet, idet betonen trækker sig sammen, når der fjernes vand og ekspanderer ved vædning, hvilket benævnes h.h.v. svind og svelning.

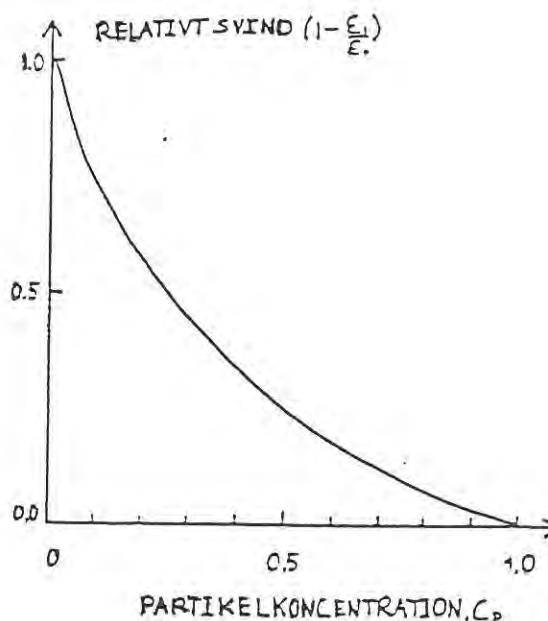
Af særlig praktisk interesse er svindet under udtørring, hvor vand fjernes fra materialet, og svindet under hydratisering, hvor vand forbruges ved kemisk reaktion med cementen under samtidig volumenformindskelse af reaktionsprodukterne i forhold til udgangsmaterialerne.

Svindmekanismen består i, at der ved fjernelse af vand i materialet opbygges trækkræfter i væskefasen, som balanceres af trykkræfter i faststofskelettet. Svindets størrelse er bestemt af størrelsen af træk i væskefasen og faststofskelettets modstand mod at deformeres, dvs. stivhed og volumenandel faststof. Ved dannelse af finporøse hydratiseringsprodukter i cementbaserede materialer, øges de drivende kræfter for svind p.g.a. den finporøse struktur samtidig med, at de stabiliserende kræfter, stivheden, øges.

Svind i beton og mørtel skyldes hovedsagelig svind i bindemidlet, idet tilslaget normalt er tætte og ikke-hygroskopiske i forhold til de finporøse bindemidler. Iflg. Nepper-Christensen /12/ er der på norsk basalt og dansk, tæt, grå flint målt et lineært svind på h.h.v. 0,2 ‰ og 0,06 ‰ ved tørring fra 100 % RF til 65 % RF. Slutsvindet af en cementpasta med v/c = 0,6 er af størrelsesordenen ca. 2,5 - 5 ‰ ved udtørring til h.h.v. 75 % RF og 50 % RF, jvnf. Hansen /13/. Det er ikke i alle tilfælde rimeligt at betragte tilslagspartiklerne som ikke-eftergivelige ved fugtændringer. Tilslagets bidrag til kompositmaterialets svind kan i visse tilfælde udgøre op til 10-20 %, hvilket ikke kan negligeres.

Betons svind afhænger af bindemidlets frie svind og af komponenternes stivhed og mængdeforhold. Tilslagspartiklerne virker som stive partikler, der modvirker svind. Jo større tilslagsmængde, jo mindre totalt svind. I figur 3.6.13 fra Bache /3/ er vist svindet af et modelsystem bestående af en uendelig stiv kugle refererende til tilslag omgivet af en kugleskal, som skal repræsentere bindemidlet. I figuren er afbildet det relative svind (= det resulterende svind i forhold til svindet af matricen uden partikler) som funktion af volumenandelen af partikler i materialet.

Figur 3.6.13. Relativt svind som funktion af partikelkoncentration i kompositmateriale. Det relative svind er det resulterende svind i forhold til svindet af matricen. Figuren er baseret på beregninger for et modelsystem bestående af en uendelig stiv kugle, der skal repræsentere tilslag, omgivet af en kugleskal, der skal repræsentere bindemidlet. Fra Bache [3].



Bindemidlernes strukturer er meget komplekse, hvilket vanskeliggør/umuliggør kvantitativ modelering af dens hygroskopiske opførsel. I det følgende illustreres og diskuteres ved simple modeller to mekanismer, der menes at have en fundamental rolle i forbindelse med bindemidlernes fugtrelaterede deformationer, nemlig svind forårsaget af kapillarkræfter og svind p.g.a. mindsket disjoining pressure mellem tætliggende partikler/gelpartikler. Herved identificeres de betydende parametre for svind, ligesom der med henblik på kapillarbetinget svind opstilles relationer mellem de indgående parametre: porestørrelse, træk i væske, overfladespænding, kontaktvinkel og RF. Endelig opstilles for kapillarbetinget svind i den simple model et kvalitativt udtryk til bestemmelse af svindet af faststofskelettet, ϵ_s .

3.6.4.1. Svind forårsaget af kapillarkræfter.

For at illustrere svindmekanismen og for at identificere de betydende parametre for svind betragtes éndimensionalt svind i et kapillarrør. Der ses kun på bevægelser i rørets længderetning, hvilket er en teoretisk antagelse. Kapillarrøret med længde l er oprindeligt inden fjernelse af vand væskefyldt, og spændingerne i såvel væske som faststof er nul. Herefter fjernes noget af væsken - dog stadig således at kapillarrøret er væskefyldt, idet der indstiller sig en menisk. Herved opstår en situation med væske i træk og faststoffet i tryk resulterende i sammentrykningen Δl . Det lineære svind beregnes som $\Delta l/l$.

Det er muligt at opnå tilstande med vand i trækspænding - endog store trækspændinger, i fine kapillarrør, hvor trykforskellen ved ligevægt generelt kan udtrykkes ved Laplace-ligningen:

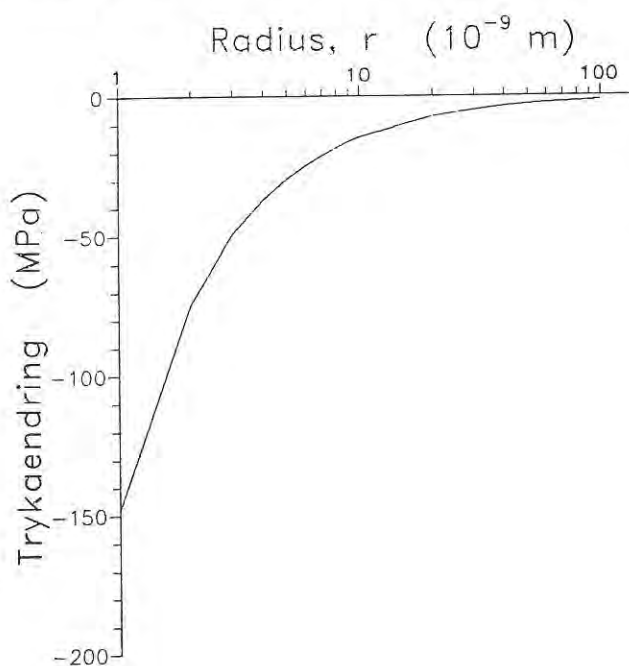
$$\Delta p = -\gamma_{lg} \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right),$$

hvor R_1 og R_2 er væskeoverfladens hovedkrumningsradier og γ_{lg} er overfladespændingen mellem vand og luft.

For en cirkulær-cylindrisk pore bliver udtrykket for trykforskellen ved ligevægt, jvnf. bl.a. Castellan /14/:

$$\Delta p = - \frac{2\gamma_{lg}}{r_K} = - \frac{2\gamma_{lg}}{r} \cdot \cos\theta, \quad \text{hvor } r_K \text{ er Kelvinradius i menisken, } r \text{ er poreradius og } \theta \text{ er kontaktvinklen. Ofte antages } \theta=0.$$

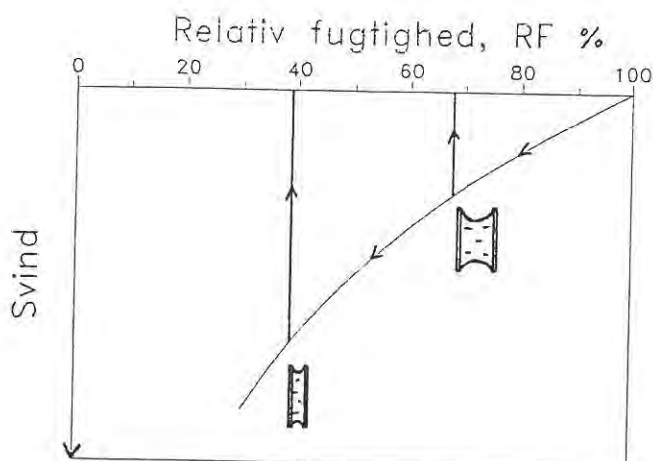
Trykændingen i væsken er i figur 3.6.14 optegnet som funktion af poreradius for cirkulær-cylindriske porer i ligevægtssituation, hvor væsken fastholdes af overfladekræfter. Ved beregningen af Δp er anvendt værdien $\gamma = 0,074 \text{ N/m}$; Hansen /15/ angiver γ mellem luft og vand ved 10°C til $74,22 \text{ mN/m}$.



Figur 3.6.14. Trykændringen i væsken, Δp , som funktion af poreradius, r , for cirkulær-cylindriske porer i ligevægtssituation. Kontaktvinklen θ antages at være 0. For overfladespændingen mellem luft og vand er anvendt værdien $\gamma = 0,074 \text{ N/m}$.

Hvis vi, f.ex. ved udtørring, fjerner mere vand end svarende til ligevægtssituation, kan en tilstand med vandfyldt kapillarpore ikke opretholdes, og poren vil udtørre. For kapillarsystemer i luft med relativ luftfugtighed, der er mindre end svarende til ligevægtstilstand, betyder det, at porevandet fordamper, hvorved trækket i væsken forsvinder, og kapillarrøret vender tilbage til sin oprindelige position. Se figur 3.6.15.

Figur 3.6.15. Ved faldende relativ fugtighed øges trækket i væsken - og dermed svindet. Det fortsætter indtil en kritisk relativ luftfugtighed svarende til netop ligevægt i systemet er nået, hvorefter vandet i røret fordamper, og røret vender tilbage til sin oprindelige position. I figuren illustreres forskellen i svindforløb for porer med forskellig poreradius.



Jo mindre poreradius er, jo mindre er den kritiske relative luftfugtighed, hvor der er ligevægt, og jo større er det maksimale svind. Ligevægt for kapillarsystemer med poreradius r i luft med relativ luftfugtighed RF kan udtrykkes ved Kelvins ligning, jvnf. endv. Nielsen /16/:

$$\ln(RF) = - \frac{2\gamma_{lg}M}{\rho R T r_K} = - \frac{2\gamma_{lg}M}{\rho R T r} \cos\theta,$$

hvor RF er den relative luftfugtighed, γ_{lg} er overfladespænding mellem vand og luft, M er vands molekylemasse, ρ er vands densitet, R er gaskonstanten, T er temperatur, r_K er Kelvinradius, r er poreradius og θ er kontaktvinklen.

Udledning af Kelvins ligning er foretaget i kapitlet "Faseligevægte for H_2O ", hvor der ligeledes i figur 4.10 er vist sammenhængen mellem relativ luftfugtighed og poreradius ved $20^\circ C$ under antagelse af at kontaktvinklen $\theta = 0$.

Det opbyggede træk i væsken modsvares af et tryk i faststoffet, der bevirker et svind af faststoffet, hvis størrelse tillige afhænger af faststoffets stivhed og volumenandelen af faststof i forhold til volumenandelen af porer. Svindet i faststoffet kan udtrykkes som

$$\epsilon_s = - \frac{2\gamma_{lg}}{rE_s} \cdot \frac{\varphi}{1-\varphi} \cdot \cos\theta,$$

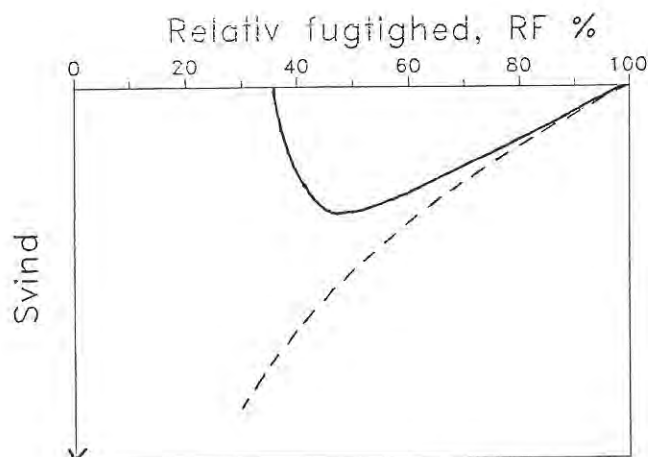
hvor ϵ_s er faststoffets svind, γ_{lg} er overfladespænding mellem vand og luft, r er poreradius, E_s er faststoffets elasticitetsmodul, φ er materialets porøsitet og θ er kontaktvinklen.

Nærmere beskrivelse af formeludledningen ses i appendix.

For et system af kapillarporer med forskellige radier, vil det totale svind nærmere være som vist i figur 3.6.16. Efterhånden som nogle af porerne udtørres ved faldende RF , vil svindet afbøje fra den kurve, der vil indikere svindforløbet i tilfældet, hvor alle porer har

størrelse som den fineste kapillarpore.

Figur 3.6.16. Skitseret svindforløb for et system bestående af kapillarporer med forskellige radier. Efterhånden som nogle af porerne udtørres ved faldende RF, vil svindet afbøje fra kurven, der indikerer svindforløb, hvis alle porer havde størrelse som mindste pore.



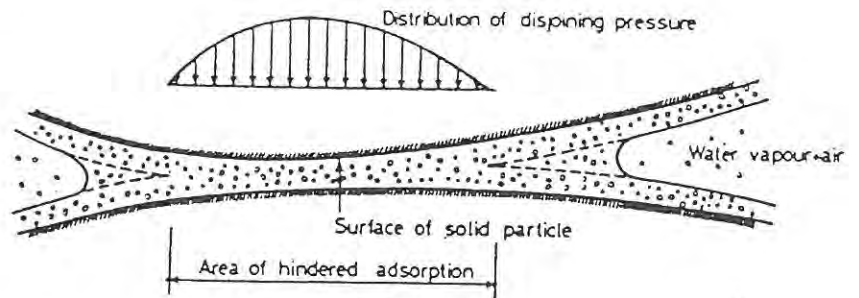
Kapillarbetinget svind er muligt indtil RF passerer en nedre grænse for at en menisk kan eksistere. I Powers & Brownyard /18/ angives grænsen for, hvornår det ikke er meningsfyldt at tale om eksistens af en menisk, til 45 % RF. Det vil i en halvkugleformet menisk ved 20 °C med fuldstændig vædning svare til ca. 14 vandmolekyler med diameter $\approx 0,3$ nm, jvnf. Herholdt, Aa.D. m.fl /8/.

Modellen giver kun et billede af én af svindmekanismerne. At den ikke er tilstrækkelig alene, ses ved at cementpasta ved kraftig udtørring ikke vender tilbage til sin oprindelige position som forudsat efter modellen om kapillarbetinget svind.

3.6.4.2. Svind forårsaget af mindsket disjoining pressure mellem tætliggende partikler.

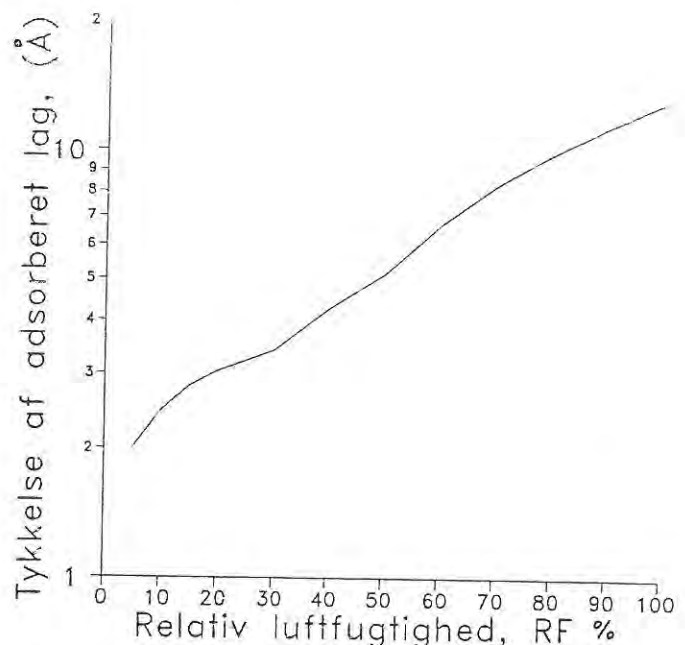
Vand kan adsorbere til overflader på grund af overfladekræfter fra faststoffet. Tykkelsen af det adsorberede vandlag ved ligevægt afhænger af den relative fugtighed. Adsorberet vand mellem partikler i tæt kontakt, mindre end svarende til tykkelsen af det adsorberede vandlag på begge partikler, vil udøve et tryk på partiklerne, der søger at adskille partiklerne - disjoining pressure. Se figur 3.6.17 fra Jensen /17/.

Figur 3.6.17. Adsorberet vand mellem partikler i tæt kontakt, mindre end tykkelsen af det adsorberede vandlag på begge partikler, vil udøve et tryk på partiklerne, der søger at adskille dem - disjoining pressure. Fra Jensen /17/.



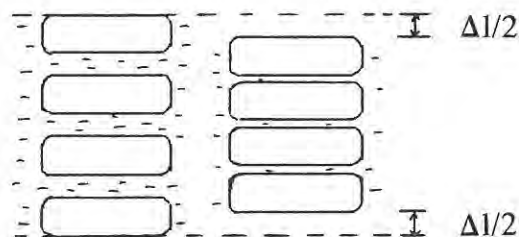
Ved sænkning af RF mindskes tykkelsen af det adsorberede vandlag og dermed også trykket på partiklerne. Afstanden mellem partiklerne vil, i et system med fikseret tryk, mindskes med mindsket tykkelse af det adsorberede vandlag. Tykkelsen af adsorberet vandlag som funktion af RF er i figur 3.6.18 optegnet på baggrund af værdier fra Jensen /17/.

Figur 3.6.18. Tykkelsen af adsorberet vandlag som funktion af RF. Optegnet på baggrund af værdier fra Jensen /17/.



Ved stadig reduktion af omgivelsernes RF, vil afstanden mellem partiklerne således stadig mindskes, dvs. svindet vil øges, og materialet vil ikke vende tilbage til sin oprindelige position ligesom kapillarrørrene, se figur 3.6.19.

Figur 3.6.19. Ved RF-sænkning mindskes tykkelsen af adsorberet vandlag, og afstanden mellem partikler mindskes. Materialet vender ved fortsat udtørring ikke tilbage til sin oprindelige position som kapillarrørene.



Specielt ved lavere RF menes det, at mekanismen med reduceret disjoining pressure dominerer svind i cementpasta, mens kapillarbetinget svind dominerer ved højere RF.

3.6.4.3. Svind i bindemidler.

Som nævnt er bindemidlernes struktur så kompleks, at simple modeller kun kan give et groft billede af svindmekanismene. I analyserne ses de aktuelle bindemidlers svindopførsel i lyset af de to ovenfor beskrevne modeller. En sammenkobling af de to modeller med kapillarbetinget svind og svind p.g.a. reduceret disjoining pressure kan være rimelig til at gengive væsentlige hovedtræk.

Udtørringssvind.

Udtørringssvind er svind hidhørende fra afgivelse af fugt fra materialet til omgivelserne. Udtørringssvind forekommer oftest i de hærdede materialer, idet friske, nystøbte materialer søges beskyttet mod udtørring.

Ud fra modellen vedrørende kapillarbetinget svind, kan følgende sammenhæng mellem svind og relativ luftfugtighed opstilles:

$$\epsilon_s = \frac{1}{E_s} \cdot \frac{\varphi}{1-\varphi} \cdot \frac{\rho RT}{M} \cdot \ln(RF)$$

Som tidligere nævnt kan det kapillarbetingede svind forekomme, så længe en menisk kan eksistere i poren. Som angivet i Powers & Brownyard /18/ er det indtil ca. $RF = 0,45$. Efterhånden som RF sænkes og ligevægt efter kapillarmodellen i de største porer ikke kan opretholdes, udtørres disse, mens de øvrige porer fortsat er væskefyldte med vand i trækspænding. Svind p.g.a. reduceret disjoining pressure kan fortsat ske ved yderligere udtørring. Udtørringssvind kan ved en sammenkobling af de to modeller forekomme ved fortsat udtørring til 0 % RF.

Svind i bindemidler i forbindelse med udtørring - afgivelse af vand til omgivelserne - afhænger af porestørrelser, porøsitet, stivhed af bindemiddel, RF og overfladespænding mellem luft og vand. Der er indbyrdes afhængighed mellem nogle af størrelserne, f.ex. r , γ og RF. Jo mere finporøst bindemidlet er, jo lavere RF er nødvendig for at porerne udtørres. Dermed kan der opbygges større trækspændinger i væsken, der resulterer i et større svind. Svindet mindskes med øget bindemiddelstivhed. Tilsvarende mindskes svind med øget volumenandel faststof i forhold til volumenandel porer. Overfladespændingen

mellem luft og vand indvirker på ligevægten, der indstiller sig ved en given RF. Hvis det var muligt at sænke γ , ville svindet kunne mindskes, idet porer med mindre størrelser også ville udtørre og ikke, som ved større γ , være væskefyldte med vand i trækspænding.

Tætte Densit®- og LCD-bindemidler med højt cementindhold vil forblive væskefyldte ved lave relative luftfugtigheder p.g.a. de små porer. Der er således store drivende kræfter for svind i de tætte materialer. Til gengæld har de tætte materialer større stivhed og mindre porøsitet, og yder dermed større modstand mod svind. Størrelsen af Densit®- og LCD-materialers udtørringssvind er ikke i projektet sammenholdt med konventionelle bindemidler.

I materialer med udpræget finporøs struktur vil andelen af adsorberet vand på overfladerne udgøre en større andel af porevæsken end i materialer med grovere struktur. Svind p.g.a. reduceret disjoining pressure ved ekstrem udtørring til lave RF, er således større i finporøse bindemidler end i mere grovporøse materialer.

Hydratiseringssvind.

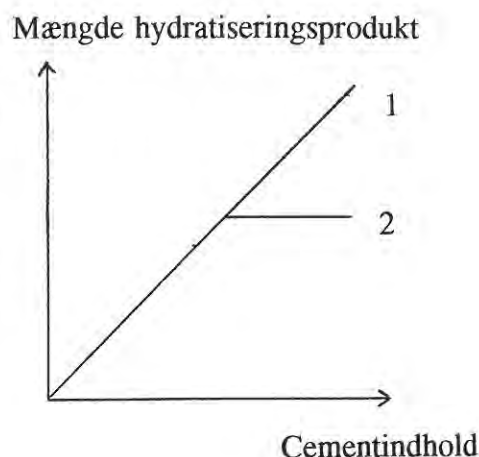
Cement forbruger vand ved kemisk reaktion under dannelse af hydratiseringsprodukter. Hydratiseringsprodukterne fylder mindre end udgangsmaterialerne, og det tilbageværende vand vil da komme i trækspænding. Trykspændinger i faststoffet, der modsvarer trækspændinger i væsken bevirker et svind af materialet. Hydratiseringssvind forekommer så længe kemisk reaktion finder sted.

Efterhånden som cementen hydratiserer, stiger bindemidlets stivhed. Det betyder, at modstanden mod hydratiseringssvindet øges med øget hydratisering. En væsentlig del af hydratiseringen sker i begyndelsen efter udstøbningen (timer, dage, uger), hvorefter den resterende hydratisering foregår langsomt. Sammenholdt med bindemidlets øgede stivhed og dermed øgede modstand mod svind, betyder det, at det med henblik på hydratiseringssvind er mest interessant at iagttage svindet i de første par uger efter udstøbning. I projektet er hydratiseringssvind målt på de friske bindemidler i ca. 1 - 3 uger efter udstøbning afhængig af bindemiddeltpe.

Hydratiseringssvind i bindemidler afhænger ud over de parametre, der er nævnt under udtørringssvind, ligeledes af mængden af hydratiseringsprodukter. En stor mængde hydratiseringsprodukter betyder, at en stor vandmængde er forbrugt til hydratiseringen. Samtidig er hydratiseringsprodukterne "svindaktivt" materiale p.g.a. den finporøse struktur. Såvel vandforbrug som dannelse af svindaktivt hydratiseringsprodukt medvirker til øget hydratiseringssvind.

Mængden af hydratiseringsprodukter afhænger af cementindholdet og af vandindholdet i bindemidlet. Hvis der er tilstrækkelig vand til stede i bindemidlet til fuldstændig hydratisering, er mængden af hydratiseringsprodukter proportional med cementindholdet. Hvis der derimod ikke er tilstrækkeligt vand til fuldstændig hydratisering i et system med stort cementindhold, er der ikke proportionalitet mellem cementmængde og mængden af hydratiseringsprodukter. Det forudsættes, at de sammenlignede systemer har samme væskeindhold - der ændres altså ikke på pakningstætheden.

Figur 3.6.20. Illustration af mængden af hydratiseringsprodukter i systemer med forskelligt cementindhold, der kan hydratisere fuldstændigt, (1), og i systemer med forskelligt cementindhold, hvor der er utilstrækkeligt vand til fuldstændig hydratisering i cementrige systemer, (2). I lukkede systemer følgende kurve (2) vil der, når maksimal hydratisérbar cementmængde er overskredet, ikke dannes yderligere hydratiseringsprodukter ved øget cementindhold.



I systemer, hvor der er mulighed for fuld hydratisering af cementen, er det muligt at mindske mængden af hydratiseringsprodukter ved at substituere dele af cementen med andre partikler. Til en mindre mængde hydratiseringsprodukter er forbrugt en mindre vandmængde, og dermed kan hydratiseringssvindet mindskes.

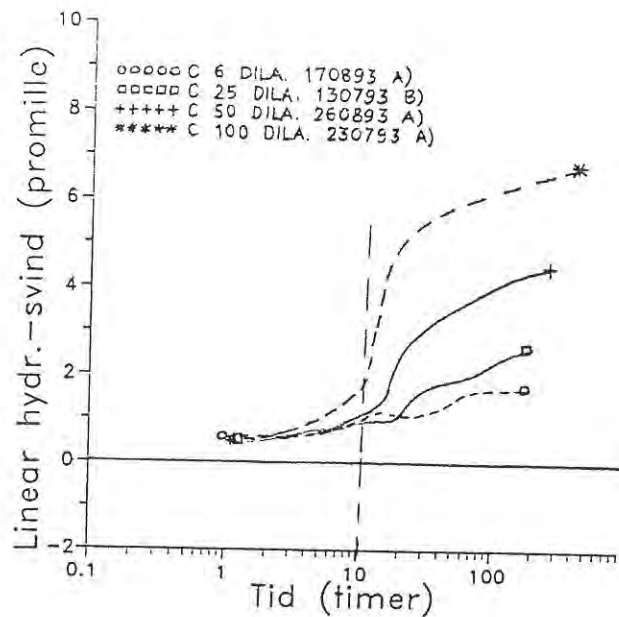
Inden for de første par uger, hvor hydratiseringssvindet måles, er der oftest tilstrækkeligt vand til hydratiseringen, og hydratiseringsmængden er her proportional med cementindholdet. Ved cementpartikler af samme størrelse betyder dobbelt så meget cement en dobbelt så stor cementoverflade og dermed dobbelt så stor hydratiseringsmængde.

LCD-bindemidler med varieret cementindhold har forskellige hydratiseringssvindforløb. Det skyldes mængden af hydratiseringsprodukter, vandforbrug, porestørrelser og stivhed, som alle er forskellige for de enkelte LCD-bindemidler. Forskelle i bindemidlernes stivhed bliver mere udtalt ved hydratiseringen.

I de cementfattigere LCD-bindemidler vil der kun forbruges en lille vandmængde til hydratisering, og mængden af finporøst hydratiseringsprodukt er lille. Det betyder kun en lille RF-sænkning og et lille træk i væsken. De drivende kræfter for svind er små, men samtidig er stivheden til modvirkning af svind også lille. I cementrigere LCD-bindemidler vil der forbruges en stor vandmængde under dannelse af en stor mængde finporøst hydratiseringsprodukt. Det betyder stor RF-sænkning og stort træk i de fine porer. De drivende kræfter for svind er store, og stivheden i de friske materialer er ikke stor i begyndelsen. Hydratiseringssvindforløb for forskellige LCD-bindemidler er vist i figur 3.6.21.

I de tætte Densit®- og LCD-bindemidler med højt cementindhold vil transporten af vand gennem materialet foregå væsentligt langsommere end i mere grovporøse bindemidler. Det betyder, at også tætte materialer, der vandlagres under hydratiseringen, fortsat kan svinde p.g.a. vanskelig transport af vand ind i materialet. I grovporøse materialer transporteres vand nemmere ind i materialet og udgør den opståede trækspænding i væskefasen, og materialet svinder ikke.

Figur 3.6.21. Hydratiseringssvind for forskellige LCD-bindemidler som funktion af hydratiseringstid. Bindemidlerne har fastholdt mikrosilikaindhold på 25 vol-% af binderpartiklerne og varieret cementindhold i finpartikeldelen. Kurverne er korregeret med hensyn til væske- og faststofopførsel. Vedrørende nærmere beskrivelse heraf henvises til kapitel 6.7, "Forsøg - Hydratiseringssvind".

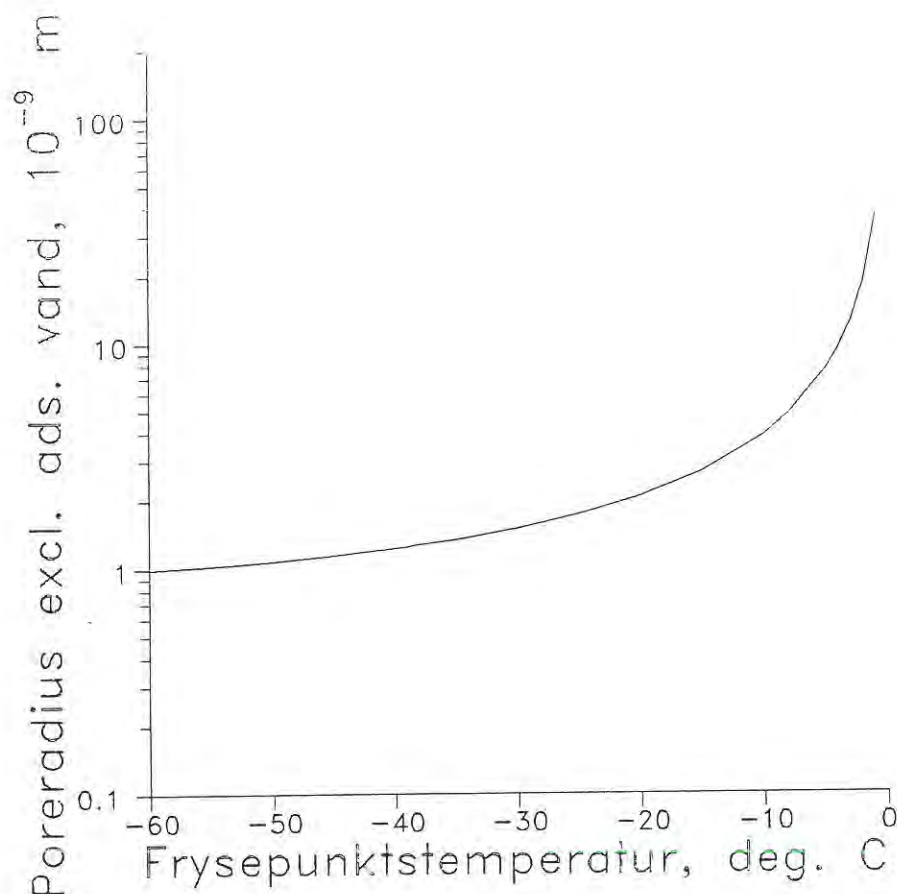


3.6.5. Frostmodstand.

I porøse materialer indeholdende vand i porerne er der risiko for frysning af vandet med deraf følgende eventuelle frostdelæggelser forårsaget af volumenudvidelse af vand ved frysning.

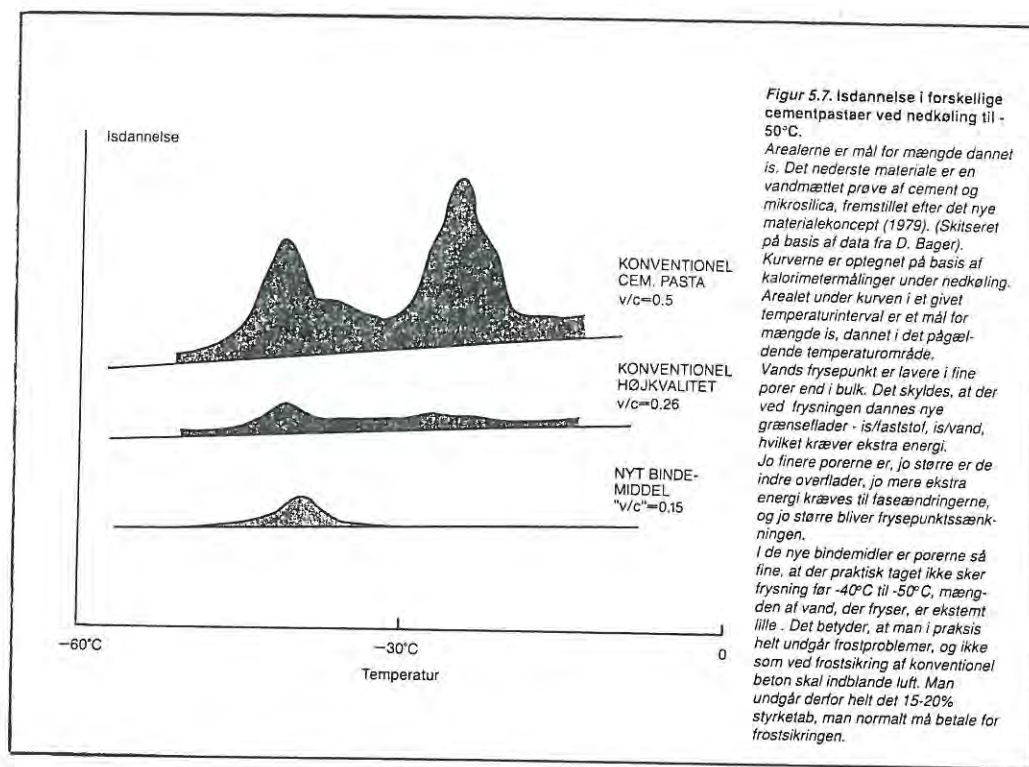
Frysning af vand i beton er anderledes end frysning af bulk vand. Omdannelsen af vand til is i porer i beton afhænger af porestørrelsen, temperaturen og af vandindholdet i porerne. Desuden indvirker indholdet af opløst stof, f.ex. salte, i porevandet på frysningen af vand. Materialers evne til at modstå frysetryk afhænger af deres styrke og stivhed.

I materialer med finporøs struktur (type III & IV), forbliver vand på væskeform ned til meget lave temperaturer. Se figur 3.6.22. Vandet kan i fine porer eksistere i underafkølet tilstand ved temperaturer under 0 °C, hvorved frysepunktstemperaturen sænkes.



Figur 3.6.22. Sammenhæng mellem frysepunktstemperatur og poreradius. Det er ved beregningen af sammenhængen antaget, at der er tale om cirkulær-cylindriske porer, og at kontaktvinklen $\theta = 0$. Værdien for γ mellem is og vand, $\gamma = 0,022 \text{ N/m}$, er anvendt, jvnf. Fletcher /25/.

I figur 3.6.23 er vist isdannelsen i forskellige bindemidler ved nedkøling til -50°C . Der ses isdannelsesforløbet for h.h.v. en konventionel cementpasta med $v/c = 0,50$, en konventionel cementpasta med $v/c = 0,20$ og for et bindemiddel efter ny teknologi med fiktivt v/c -tal $= 0,15$. I Bache /1/ defineres "fiktivt v/c -tal" som vægtforholdet mellem væske (vand + opløste dispergeringsmidler) og faststofpartikler (cement, fine og ultrafine partikler), som om densiteten af væsken var som vands, og pulverets som konventionel cement ($\approx 3150 \text{ kg/m}^3$). "Fiktivt v/c -tal" for et bindemiddel med flere slags binderpartikler svarer til det v/c -tal, som en konventionel cementpasta med samme pakningstæthed, har.



Figur 3.6.23. Isdannelse i h.h.v. konventionelle cementpaster med $v/c = 0,50$ og $0,20$ og i bindemiddel efter Densit®-teknologi med fiktivt v/c -tal $= 0,15$. Fra Bache /1/.

Porestrukturen afspejles i isdannelsesforløbet, idet frysepunktet sænkes jo finere porerne er. LCD-bindere, (type IV), med højt cementindhold, ca. > 25 vol-% cement af cement + flyveaske, har en tættere og mere finporøs struktur end konventionel cementpasta (type I). Det resulterer i langt mindre isdannelse ved nedkøling til ca. -50 °C - -60 °C, og isdannelsen sker ved lavere temperatur. I tætte, finporøse bindemidler sker der ikke isdannelse før ved ca. -30 °C - -40 °C, og mængden af dannet is er lille.

Inden for spektret af LCD-bindemidler er der stor variation af materialernes indre struktur, og derfor også en stor variation i isdannelsesforløb. LCD-bindere med ekstremt lille cementindhold har en for åben struktur til at modvirke frysning af vand, og for lille styrke til at modstå frysningseksansion. LCD-binderne med lille cementindhold er ikke frostbestandige.

Ud over at bindemidlernes finporøse struktur kan bevirke at vandet kan eksistere i væsketilstand ned til meget lave temperaturer, kan bindemidlernes evne til at yde modtryk mod frysningseksansion modvirke at vandet fryser i temperaturområdet 0 - -22 °C, Bache /19/. Modtryk af størrelsesordenen 0 - 200 MPa og 0 - 20 MPa i temperaturområdet 0 - -22 °C kan modvirke frysning af h.h.v. bulk vand og vand i fine porer. Det betyder, at frostbestandigheden i materialer, hvor frysning af vand i porerne er termodynamisk mulig,

tillige afhænger af materialernes styrke.

Salte i porevæsken kan bevirke yderligere sænkning af frysepunktet. Det er diskuteret i kapitlet "Faseligevægte for H_2O ".

3.7. Livscyklusanalyse.

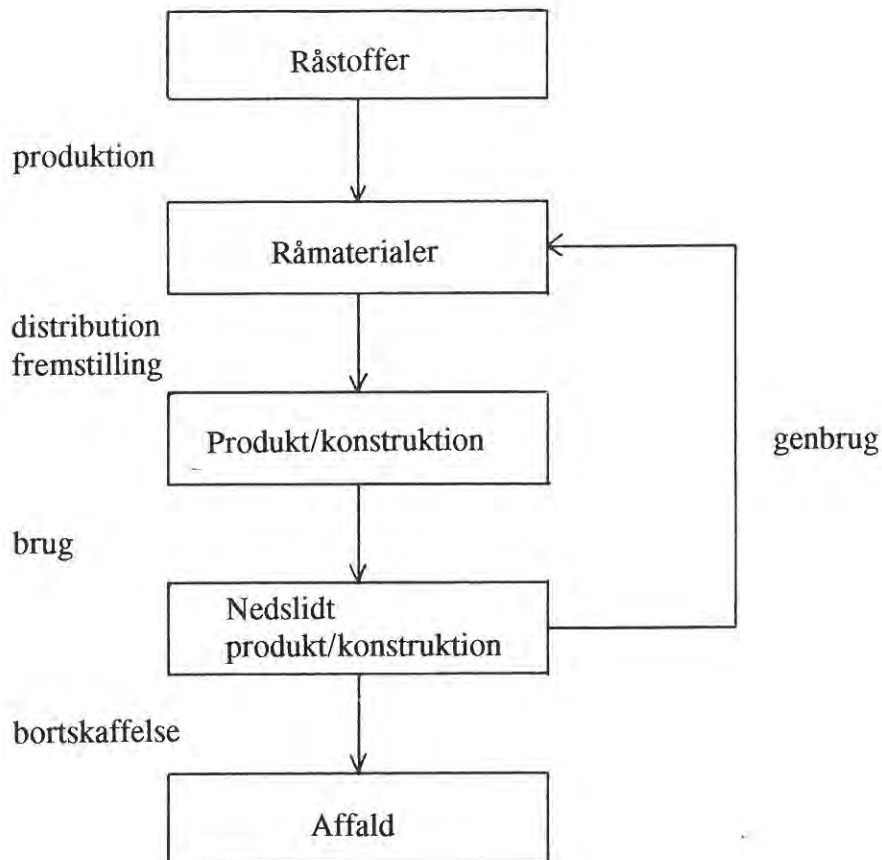
Ud over tekniske og økonomiske vurderinger i forbindelse med materialeudvikling eller materialevalg vil det være gavnligt, at der tillige indgår miljø- og sundhedsvurderinger af materialerne af hensyn til bevarelse og trivsel af natur og dyreliv på Jorden.

Ud over mulighed for tekniske fordele ved LCD-materialer er der ligeledes en række miljø- og ressourcemæssige fordele samt ulemper. Energiforbruget til fremstilling af LCD-beton er med et reduceret cementindhold væsentligt mindre i forhold til energiforbruget til fremstilling af Densit®-beton. Også i forhold til konventionel beton ser det ud til, at LCD-beton har et mindre energiforbrug. Tilsvarende er emissionerne i forbindelse med fremstilling af LCD-materialer med et reduceret cementindhold betydeligt mindre end for h.h.v. konventionel beton og Densit®-beton.

Til vurdering af LCD-betoners miljømæssige konsekvenser i forhold til konventionel beton og Densit®-beton er der foretaget beregninger af energiforbrug og emissioner ved fremstilling. Beregningerne af energiforbrugene er foretaget på et højest usikkert grundlag, hvorfor energiforbrugene ikke skal opfattes som absolutte værdier, men skal tages med forbehold. Usikkerheden skyldes dels de usikkerheder som energiforbrug til fremstilling af råmaterialer kan bestemmes med og dels manglende kendskab til samtlige bidrag til energiforbruget. Endelig er der ved beregningerne forudsat, at mikrosilika og flyveaske kan betragtes som affaldsprodukter, hvorved der antages ikke at være energiforbrug forbundet med fremstillingen. Det er en forudsætning, der kun er opfyldt, sålænge efterspørgslen af mikrosilika og flyveaske ikke overstiger de mængder, der dannes som affald.

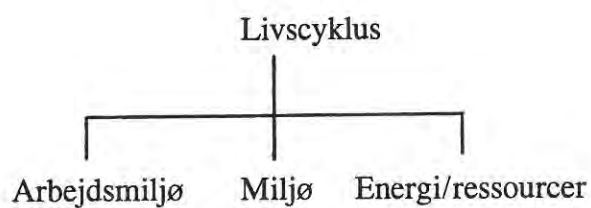
På trods af den store usikkerhed ved bestemmelsen af bl.a. energiforbrug er det valgt at medtage emnet i rapporten. Dels repræsenterer det en tankegang om en kritisk værnen om og ansvarsfølelse for vort miljø, som forhåbentlig bliver almen i meget nær fremtid, og dels kan afsnittet give grund til yderligere undersøgelser og diskussioner for f.ex. LCD-materialerne.

Man kan vurdere et materiales miljø- og sundhedsmæssige konsekvenser på flere måder. Tidligere er materialer oftest kun vurderet i fremstillingsfasen, hvor man i nutiden og fremtiden mere korrekt går over til at vurdere materialet i hele dets livscyklus. I figur 3.7.1 er de indgående livscyklusfaser for et materiale opstillet. De enkelte faser kan yderligere opdeles afhængig af materialet.



Figur 3.7.1. Illustration af livscyklusfaser.

De enkelte faser i livscyklusen belyses med hensyn til arbejdsmiljø, miljø og energi/-ressourcer.



Figur 3.7.2. Analysepunkter i livscyklusanalyse.

Et miljøvenligt materiale vurderes at være et materiale, der ved fremstilling, brug og bortskaffelse forvolder mindst mulig skade på natur, dyreliv og mennesker - helst ingen. Det involverer, at råstofforbruget samt udledning af forurenende stoffer i alle livscyklusfaser er minimeret, samt at fremstilling og anvendelse af materialet er sundhedsmæssig forsvarlig. Endelig betyder det, at materialet skal kunne nedbrydes eller genanvendes på miljømæssig forsvarlig måde. Med hensyn til nyudviklede produkter vil det af miljøhensyn være hensigtsmæssigt, at de på ovennævnte punkter er forbedrede i forhold til de eksisterende, konkurrerende produkter.

3.7.1. Livscyklusanalyse for konventionel-, Densit®- og LCD-beton.

I det følgende er foretaget en miljømæssig analyse og sammenligning af henholdsvis en konventionel beton, en Densit®-beton baseret på cement og mikrosilika og 3 LCD-betoner baseret på cement, flyveaske og mikrosilika, hvor h.h.v. 75 vol-%, 87,5 vol-% og 97 vol-% af cementen er erstattet med flyveaske, (C 25 %, C 12,5 % og C 3 %).

Først er foretaget en livscyklusbeskrivelse, hvorefter der er foretaget en analyse af h.h.v. miljø, energi/ressourceforbrug og arbejdsmiljø i livscyklusfaserne for de enkelte materialer.

Flyveaske og mikrosilika er i det følgende betragtet som affaldsmaterialer. Det er en rimelig antagelse, da både flyveaske og mikrosilika er biprodukter, der ellers skulle deponeres.

Som inspirationskilde er benyttet dels en rapport af Jensen, A.H. m.fl. /36/, og dels en rapport udført på AUC vedrørende energiforbrug ved fremstilling af CRC-materialer (Compact Reinforced Concrete) og stål: Damsgaard, J.A. m.fl. /37/.

3.7.1.1. Livscyklusbeskrivelse.

På nær anvendelse af forskellige råmaterialer har de 5 typer materialer praktisk taget samme livscyklus og kan beskrives under ét. Forskelle som f.ex. blandetid, levetid m.m. for materialerne beskrives i den ellers generelle livscyklusbeskrivelse for de 5 materialer.

Livscyklus for materialerne kan beskrives således:

- * Produktion af råmaterialer
- * Transport af råmaterialer til blandested (med skib, tankbiler eller lastbiler)
- * Blanding af råmaterialer til beton
- * Evt. transport af frisk beton
- * Udstøbning
- * Afformning
- * Hærdning/lagring
- * Evt. transport af færdige elementer/færdigvarer (fliser, rør m.m.)
- * Konstruktion af bygværk af elementer
- * Brug
- * Bortskaffelse/genanvendelse

Mængder og art af råmaterialer til de 5 typer materialer fremgår af nedenstående skema:

	Konv.be- ton v/c = 0,4	Densit® MS 25 %, C 100 %	LCD MS 25 %, C 25 %	LCD MS 25 %, C 12,5 %	LCD MS 25 %, C 3 %
	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³
Cement ($\rho = 3150 \text{ kg/m}^3$)	376	347	87	43	10
Flyveaske ($\rho = 2303 \text{ kg/m}^3$)	-	-	190	222	246
Mikrosilika ($\rho = 2220 \text{ kg/m}^3$)	-	82	82	82	82
Vand ($\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$)	151	57	57	57	57
Dispergering ($\rho = 1600 \text{ kg/m}^3$)	-	10,4	10,4	10,4	10,4
Sand + sten ($\rho = 2650 \text{ kg/m}^3$)	1935	2094	2094	2094	2094

Skema 3.7.1. Forbrug af råmaterialer (i kg pr. m³ materiale) til fremstilling af konventionel beton, v/c = 0,4, Densit®-beton, LCD-beton C 25 %, LCD-beton C 12,5 % og LCD-beton C 3 %. Alle materialer er uden luftindblanding. Forholdet mellem sand og sten er 1:2. Det er i Densit® og LCD-materialerne antaget, at pakningstætheden i binderen er 0,70, og at tilslaget udgør 79 vol-% af det samlede materiale. I den konventionelle beton udgør tilslaget 73 vol-% af det samlede materiale. Jvnf. resultater fra Bache /3/. MS 25 % betyder, at mikrosilikaindholdet udgør 25 vol-% af binderpartiklerne, og C 12,5 % betyder, at cementindholdet udgør 12,5 vol-% af cement + flyveaske.

Fremstilling af råmaterialer:

Cementen fremstilles ved at kridt og ler/flyveaske/sand brændes og smelter sammen til klinkerminerale under afgivelse af CO₂ fra kridtet (calcinering: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$). Klinkerminerale nedknuses til ønsket cementfinhed. Der tilsættes gips og yderligere uorganiske materialer, såsom flyveaske el. lign.

Cement kan fremstilles ved anvendelse af 2 metoder: vådmethode eller tørmetode. Ny teknologi har gjort det muligt at fremstille cement ved lavere temperaturer og dermed et yderligere reduceret energiforbrug. I det følgende ses imidlertid på cement fremstillet efter tørmetoden.

Flyveaske er et biprodukt fra kulfyrede kraftværker. Flyveaskepartikler er runde partikler med middelstørrelse 10 μm . Flyveaske betragtes som et affaldsmateriale, som skal

deponeres, hvis det ikke anvendes på anden vis. Flyveaske består overvejende af SiO_2 og Al_2O_3 .

Mikrosilika er et biprodukt fra fremstillingen af ferrosilicium. Mikrosilikapartikler er runde partikler med en middelstørrelse på $0,1 \mu\text{m}$. Mikrosilika betragtes som et affaldsprodukt ligesom flyveaske. Mikrosilika består af ca. 92 % SiO_2 .

Vand er i Danmark for det meste grundvand, men kan være overfladevand.

Dispergeringsmiddel. I dette projekt er det anvendte dispergeringsmiddel natrium- eller calciumsalte af naphthalen-sulfonat kondenseret med formaldehyd, (f.ex. $\text{NaSO}_3\text{C}_{10}\text{H}_8[\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_8\text{SO}_3\text{Na}]_n$)

Dispergeringsmidlet kan fremstilles ved sulfonering af naphthalen med svovlsyre til naphthalen-sulfonat, som herefter kondenseres med formaldehyd.

Dispergeringsmidlet kan fremstilles fra affaldsprodukter fra f.ex. olieindustrien.

Sand og sten indvindes fra naturen - enten fra havbunden eller fra bakkematerialer. I det følgende er sømaterialer blevet behandlet. Efter indvinding fra havbunden sejles materialerne til oparbejdningspladser på land, hvor de nedknuses til ønskede størrelser og vaskes og sorteres eventuelt. Herfra transporteres tilslagsmaterialerne til betonblandeværkerne.

Transport af råmaterialer:

Transport af råmaterialer til blandested foregår med enten tankbiler, lastbiler eller skib, bl.a. afhængigt af afstande.

Blanding:

Blanding kan foregå centralt på blandeværker i store blandemaskiner eller i små blandemaskiner på byggepladserne. Konventionel beton blandes i ca. 5 minutter (max), mens Densit[®]- og LCD-materialer blandes i ca. 10-15 minutter. Efter blanding rengøres blandemaskiner med vand.

Transport af frisk beton:

Hvis blanding af betoner foregår centralt på blandeværker, distribueres den færdigblandede beton i betonkanoner (lastbiler) til byggepladser. Betonkanonerne rengøres efter brug med vand.

Udstøbning, afformning og hærdning:

Udstøbning foregår oftest under vibrering. Udstøbning kan foregå direkte på byggeplads eller centralt (f.ex. præfabrikerede elementer, betonvarer). Efter hærdning en vis tid afformes/afforskalles emnerne, hvorefter de hærdes videre enten under oplagring eller i konstruktionen.

Transport af færdige elementer:

Transport af færdige elementer foregår på lastbiler.

Brug:

Under brug kan emnerne udsættes for vind og vejr, biologiske og kemiske angreb og mekanisk slidtage, som er medbestemmende for konstruktionens holdbarhed og levetid. LCD-betoner med højt cementindhold samt Densit®-betoner forventes at have længere levetid end konventionel beton. (CBL, Aalborg Portland A/S, har bl.a. erfaringer med, at Densit®-gulve i fødevarer- (f.ex. slagterier) og kemisk industri (f.ex. Cheminova A/S), udsat for bl.a. vand og kemikalier (aggressiv miljø) og hårdt mekanisk slid, har ca. 5 gange så lang levetid som konventionelle betongulve.)

Under brug kan der foregå karbonatisering i betonens overflader ved at CO_2 fra luften går i forbindelse med Ca(OH)_2 i binderen under dannelse af CaCO_3 og vand. I tætte materialer, såsom Densit®- og LCD-materialer (med højt cementindhold) vil karbonatiseringen foregå væsentligt langsommere p.g.a. vanskeligere transport af CO_2 gennem de tætte materialer. Endvidere vil kemisk reaktion mellem mikrosilika og Ca(OH)_2 betyde, at en mindre mængde Ca(OH)_2 er til rådighed til reaktion med CO_2 .

Bortskaffelse/genbrug:

Ved nedrivning af bygværker nedknuses beton ofte og deponeres på en losseplads. Evt. bruges det til opfyldning eller som tilslag i ny beton. Ved en konstruktiv udformning af bygværker, f.ex. i modulsystemer, vil det være muligt inden for elementernes levetid, at omforme konstruktioner ved at genbruge elementerne.

3.7.1.2. Energi/ressourcevurdering.

I energivurderingen af materialerne er der i det følgende kun foretaget beregning af energiforbruget i forbindelse med fremstillingen af råmaterialer. For de øvrige livscyklusfaser er energiforbruget for materialerne diskuteret, da det er svært at kvantiseret energiforbruget i flere af faserne.

Fremstilling af råmaterialer:

Ved en analyse af energiforbruget for de enkelte betontyper, er følgende energiforbrug til fremstilling af råmaterialer anvendt:

Cement:	3500 kJ/kg cement	jvnf. Herholdt, Aa.D. m.fl./8/
Flyveaske:	0 kJ/kg flyveaske	(betragtes som affaldsprodukt)
Mikrosilika:	0 kJ/kg mikrosilika	(betragtes som affaldsprodukt)
Dispergeringsmiddel:	5 x 3500 kJ/kg disp.	jvnf. notat nedenfor
Vand:	-	(er ikke medtaget i beregning)
Sten:	246 kJ/kg sten	jvnf. beregning i appendix
Sand:	133 kJ/kg sand	jvnf. beregning i appendix

Fra cementfremstillingen kan der genindvindes varme til f.ex. opvarmning af beboelse, hvilket bidrager til energibesparelse ved varmfremstilling. Denne energibesparelse er ikke medtaget her, idet den betragtes som hørende til energivurderingen for fremstillingen af

varme og ikke af cement.

For sand og sten inkluderer energiforbruget h.h.v. indvinding, transport til oparbejdningspladser og oparbejdning. Selve beregningen af energiforbruget til indvinding og oparbejdning af sand og sten er foretaget på baggrund af oplysninger fra h.h.v. driftsafdeling for sten og grus, indkøbsafdeling, rederi og regnskabsafdeling på Aalborg Portland A/S. Oplysningerne har omfattet sand- og stenmængder, el-/olie-forbrug i kWh/l eller dkr. samt energipriser over en periode på knap et år. De beregnede energiforbrug for sand og sten er behæftet med stor usikkerhed, og resultaterne skal betragtes som størrelsesordener frem for absolutte værdier.

Fördös /40/ henviser til Birchall /41/, der angiver de relative totale energiindhold pr. volumen-enhed i forhold til cement for flere materialer. Forskellige plastmaterialer ligger således i området 3,8 - 6 gange energiindholdet i cement fremstillet efter tørmetoden, se skema 3.7.2.

Materiale:	Totalt energiindhold (på volumenbasis):
Portland cement	1,0
PVC (poly-vinyl-chlorid)	3,8
LDPE (low-density-poly-ethylene)	4,2
HDPE (high-density-poly-ethylene)	4,4
polystyrene	6,0

Skema 3.7.2. Energiindhold pr. volumenandel i forhold til energiindhold i cement for udvalgte plastmaterialer. Fra Birchall /41/.

Det reelle energiforbrug til fremstilling af dispergeringsmidlet er svært at forudsige p.g.a. manglende kendskab til den faktiske fremstillingsproces. Til energiberegning er for dispergeringsmidlet anvendt energiindholdet 5 x energiindholdet i cement. Hvis dispergeringsmidlet fremstilles af affaldsprodukter fra olieindustrien, er energiindholdet mindre, end hvis det fremstilles "fra bunden", da der så udelukkende skal tages højde for energiforbrug til videre bearbejdning.

Udfra de antagede energiforbrug, behæftet med usikkerhed, bliver det totale energiforbrug pr. m³ materiale hidhørende fra fremstilling som vist i skema 3.7.3.

	Konv. beton v/c=0,4	Densit® MS 25 % C 100 %	LCD MS 25 % C 25 %	LCD MS 25 % C 12,5 %	LCD MS 25 % C 3 %
	MJ/m ³ beton	MJ/m ³ beton	MJ/m ³ beton	MJ/m ³ beton	MJ/m ³ beton
Cement	1316	1215	305	151	35
Flyveaske	-	-	0	0	0
Mikrosil.	-	0	0	0	0
Disp.	-	358	358	358	358
Sten	318	344	344	344	344
Sand	86	93	93	93	93
Totalt energi-indhold	1720 MJ/m ³ beton	2010 MJ/m ³ beton	1100 MJ/m ³ beton	946 MJ/m ³ beton	830 MJ/m ³ beton

Skema 3.7.3. Andel til energiforbrug fra fremstilling af de enkelte råmaterialer samt totalt energiforbrug for forskellige betontyper. Energimængderne er angivet i MJ/m³ beton.

Det ses af skemaet, at LCD-materialerne har et væsentligt mindre energiforbrug end h.h.v. konventionel beton og Densit®-beton. LCD-materialet C 25 % er m.h.t. egenskaber som styrke og holdbarhed af samme klasse som Densit®-materialer. LCD-materialerne med h.h.v. C 12,5 % og C 3 % er m.h.t. styrker og holdbarhed forskellige fra Densit®-materialer, og C 3 % har endog også styrker langt mindre end konventionel beton, men er her medtaget i energivurderingen til sammenligning.

Det er således muligt at fremstille energibesparende materialer, som m.h.t. egenskaber er fuldt konkurrencedygtige med Densit®-materialer (som er mest energiforbrugende pr. m³ materiale) og konventionel beton.

Energibesparelsen ved LCD-materialerne (pr. m³ materiale) kan tilskrives det mindre cementindhold. Imidlertid kan det ekstra energiforbrug til fremstilling af dispergeringsmiddel ikke negligeres i Densit®- og LCD-materialer, medmindre dispergeringsmidlet kan fremstilles af affaldsprodukter uden store energiforbrug til viderebearbejdning.

På grund af øvrige bidrag til energiforbruget (fra sand, sten og dispergeringsmiddel), vil det totale energiforbrug for materialer med en reduktion af cementindholdet på 75 % ikke blive reduceret med 75 %, men snarere med 50 % (sammenligning mellem Densit® og C 25 %).

Ved erstatning af konventionel beton med f.ex. C 25 %, C 50 % og Densit® (C 100 %) kan materialeforbruget reduceres p.g.a. højere styrker, og der opnås da yderligere energibesparelser ud over evt. besparelse i energiforbrug pr. m³ materiale.

Det er vanskeligt, at foretage en beregning af energibesparelser for totale bygværker ved anvendelse af Densit®- eller LCD-materialer, hvor der kan foretages materialereduktion i forhold til konventionelle bygværker. En vurdering kan foretages ved at betragte en enkelt type konstruktionsdel. Som en grov tilnærmelse kan materialeforbruget antages at være omvendt proportionalt med styrken, dvs. at hvis materialet har dobbelt så stor styrke, kan mængden halveres. Det er her antaget, at armeringsmængden er uændret.

Transport:

Energiforbrug i forbindelse med transport er en funktion af mængde materiale, der transporteres (kg) og af afstanden, det skal transporteres.

Energiforbrug til transport af råmaterialer til blandestederne vil for Densit®- og LCD-materialer i forhold til konventionel beton, yderligere bestå af bidrag fra transport af flyveaske, mikrosilika og dispergeringsmiddel. I LCD-materialerne vil den reducerede cementmængde opveje den større mængde af h.h.v. mikrosilika og flyveaske, således at den samlede mængde råmateriale (kg) pr. m³ beton ikke afviger meget for de forskellige betontyper. Det er dermed transportafstandene, der bestemmer det totale energiforbrug til transport af råmaterialer, hvilket er svært at estimere.

Energiforbrug til transport af enten færdige elementer eller frisk beton vil p.g.a. mindre materialeforbrug være mindre for Densit®- og LCD-materialer (med højt cementindhold) end for konventionel beton. Forskellen i energiforbrug afhænger bl.a. af styrkeforholdene mellem nye og konventionelle materialer, som er bestemmende for materialereduktionen.

(Ved transport af frisk Densit®- og LCD-beton kan det måske være nødvendigt at levere små portioner ad gangen for at undgå unødigt udtørring af det friske materiale. Det vil betyde mere kørsel, og dermed et øget energiforbrug).

Blanding:

I blandeprocessen vil Densit®- og LCD-materialer være mere energiforbrugende end konventionel beton p.g.a. den længere blandetid. Det skønnes imidlertid, at blandeprocessens andel af det samlede energiforbrug er lille.

Brug:

Da levetiden for Densit®- og LCD-materialer forventes at være længere end for konventionel beton, jvnf. ovenfor nævnte erfaringer fra CBL, betyder det, at for hver gang én livscyklus gennemleves for f.ex. Densit®, gennemleves f.ex. ca. 5 livscykler for konventionel beton. Konventionel beton er dermed i brug mere energikrævende p.g.a. af den kortere levetid.

Betonen er ikke i sig selv en energiforbrugende ting som f.ex. en el-kedel og bidrager i sin funktion ikke til et energiforbrug.

Bortskaffelse/genbrug:

M.h.t. bortskaffelse vil Densit®- og de stærke LCD-materialer (C 25 %, C 50 %) formodentlig være mere energikrævende i en nedbrydningsproces end konventionel beton. Til gengæld skal der p.g.a. et mindre materialeforbrug for C 25 %, C 50 % og Densit®-materialer nedbrydes en mindre mængde.

En genbrugsordning med moduler vil betyde et mindre energiforbrug i bortskaffelses-/genbrugsfasen, og vil for materialer med lang levetid såsom Densit®- og tætte, stærke LCD-materialer være en fornuftig tankegang. En genbrugsordning vil formodentlig fungere bedst, hvis den bliver organiseret, f.ex. svarende til nuværende genbrugsordninger for diverse affald.

3.7.1.3. Miljøvurdering.

Miljøproblemer i forbindelse med forureninger kan være regionale eller globale. Selv små bidrag til forurening kan sammen med de mange andre små bidrag give store miljøproblemer.

I det følgende foretages en vurdering af konsekvenserne for miljøet i de 5 betontypers livscyklus.

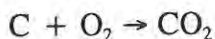
Fremstilling af råmaterialer:

Cement: I forbindelse med fremstilling af cement, sker der en emission af hovedsagelig SO_2 , CO_2 og NO_x til omgivelserne (hvor CO_2 er den overvejende mængde). Endvidere udsendes støv og damp til omgivelserne.

SO_2 - og NO_x -udslip bidrager til forureningsproblemer, der bl.a. ødelægger skove. NO_x bidrager endvidere til eutrofieringsproblemer, der bl.a. viser sig som iltsvindsproblemer i vandmiljøet forårsaget af næringssalte og organisk stof. CO_2 er en primær kilde til klimaforandringer/drivhuseffekt.

CO_2 -emission i forbindelse med cementfremstilling hidhører fra dels 1) afbrænding af kul og dels 2) calcineringen af calciumkarbonat til calciumoxid og kuldioxid.

1) Afbrænding af kul:



Kul har iflg. Teknisk Ståbi /39/ en brændværdi på 27-36 MJ/kg kul. I de følgende beregninger anvendes værdien 32 MJ/kg kul. Kulstofindholdet i kullene antages at være 70 %, jvnf. Damsgaard, J.A. m.fl. /37/.

Ved fremstilling af cement forbruges:

$$\frac{3,5 \text{ MJ/kg cement}}{32 \text{ MJ/kg kul}} = 0,11 \text{ kg kul pr. kg cement}$$

Mængden af kulstof, der medgår til fremstilling af cement er:

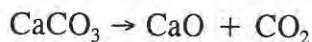
$$70 \% \cdot \frac{\text{kg C}}{\text{kg kul}} \cdot \frac{0,11 \text{ kg kul/kg cement}}{12 \cdot 10^{-3} \text{ kg C/mol C}} = 6,38 \text{ mol C pr. kg cement}$$

Antallet af mol CO_2 svarer til antallet af mol C omdannet:

$$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{C}} = 6,38 \text{ mol pr. kg cement}$$

$$m_{\text{CO}_2} = 6,38 \text{ mol pr. kg cement} \cdot 44 \text{ g/mol} = \underline{281 \text{ g CO}_2 \text{ pr. kg cement}}$$

2) Calcinerings:



Ifølge Herholdt, Aa.D. m.fl. /8/ er indholdet af CaO ca. 65 vægt-% i cementen. Det betyder, at 1 kg cement indeholder 0,65 kg CaO, som svarer til

$$n_{\text{CaO}} = \frac{0,65 \cdot 10^3 \text{ g}}{56,08 \text{ g/mol}} = 11,59 \text{ mol CaO pr. kg cement}$$

Antallet af mol dannet CO_2 svarer til antallet af mol dannet CaO, dvs.:

$$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{CaO}} = 11,59 \text{ mol pr. kg cement}$$

$$m_{\text{CO}_2} = 11,59 \text{ mol pr. kg cement} \cdot 44 \text{ g/mol} = \underline{510 \text{ g CO}_2 \text{ pr. kg cement}}$$

Calcineringsprocessen kan i geologisk tidsmåling betragtes som CO_2 -neutral, idet CO_2 senere kan optages i den hærdede beton under dannelse af CaCO_3 - karbonatiseringsproces. Imidlertid er det en langsom proces, og i tætte materialer må processen forventes at være yderligere langsom. Endvidere vil en evt. reaktion mellem Ca(OH)_2 og ultrafine partikler betyde, at en mindre mængde Ca(OH)_2 er tilgængeligt for en reaktion med CO_2 .

Samlet er CO_2 -emissionen 791 kg CO_2 ved fremstilling af 1000 kg cement.

Til sammenligning nævnes emissionsmængder ved cementfremstilling angivet i Cementa AB /38/:

Pr. 1000 kg cement er emissionen:

805 kg CO_2
1 kg SO_2
2 kg NO_x
1 kg stof/damp

Forsuringsbidraget kan opgøres ved beregning af syreækvivalenter, hvor 1 syreækvivalent svarer til 32 g SO_2 og 46 g NO_x . Jvnf. Jensen, A.H. m.fl., /36/.

Med anvendelse af emissionsværdier for SO_2 og NO_x fra Cementa AB /38/, findes, at forsuringsbidraget ved fremstilling af 1000 kg cement udgør:

$$\frac{1000 \text{ g SO}_2}{32 \text{ g SO}_2/\text{syreækv.}} + \frac{2000 \text{ g NO}_x}{46 \text{ g NO}_x/\text{syreækv.}} = 75 \text{ syreækv. pr. 1000 kg cement}$$

Dispergeringsmiddel: Det har ikke været muligt at finde data vedrørende emissioner fra fremstilling af dispergeringsmidlet. Da energiforbruget til fremstilling af dispergeringsmidlet pr. m^3 materiale stort set svarer til energiforbruget til indvinding og oparbejdning af

tilslag, antages emissioner fra forbrændinger at være af samme størrelsesorden. Det er en grov tilnærmelse, idet forskellige forbrændingsformer kan have forskellige emissioner. Endvidere kan der ved fremstilling af dispergeringsmidlet tænkes andre former for emissioner mere relateret til materialets art end til forbrændingen.

Tilslag: I forbindelse med indvinding af sand og sten bidrager forbrænding af olie til emission af bl.a. CO₂. Fra Jensen, A.H. m.fl., /36/, angives emission af SO₂, NO_x og CO₂ ved forbrænding af dieselolie ved transport til h.h.v. 90 g/GJ, 820 g/GJ og 74 kg/GJ. Med de antagelser der er foretaget ved beregning af energiforbrug til indvinding og oparbejdning af sand og sten, er emissionerne herfra da:

Pr. 1000 kg sten er emissionen: 18 kg CO₂
22 g SO₂
202 g NO_x

Pr. 1000 kg sand er emissionen: 10 kg CO₂
12 g SO₂
109 g NO_x

Bidrag til såvel CO₂-emission som SO₂- og NO_x-emission, angivet som syreækvivalenter, fra fremstilling af råstofferne er beregnet og angivet i skemaet nedenfor.

	Konv. beton v/c=0,4	Densit® MS 25 % C 100 %	LCD MS 25 % C 25 %	LCD MS 25 % C 12,5 %	LCD MS 25 % C 3 %
<u>CO₂-emis-</u> <u>sion:</u>	kg/m ³ beton	kg/m ³ beton	kg/m ³ beton	kg/m ³ beton	kg/m ³ beton
cement	297	274	69	34	8
sten	23	25	25	25	25
sand	6	7	7	7	7
<u>Syreækv.:</u>	syreækv./m ³	syreækv./m ³	syreækv./m ³	syreækv./m ³	syreækv./m ³
cement	28	26	7	3	1
sten	≈ 7	≈ 7	≈ 7	≈ 7	≈ 7
sand	≈ 2	≈ 2	≈ 2	≈ 2	≈ 2

Skema 3.7.4. Værdier af emission i forbindelse med fremstillings/indvinding & oparbejdningsprocesser for enkelte af råmaterialerne til betonfremstillingen. CO₂-emission er angivet i kg/m³ beton, mens SO₂- og NO_x-emission er angivet i syreækvivalent/m³ beton. For dispergeringsmidlet er intet angivet, da intet konkret vedrørende art og mængder kendes; ved sammenligning af de enkelte materialer skal der tages højde herfor. Skemaet tager kun højde for emissioner vedrørende fremstillingsprocesserne og ikke transport til blandested; således er der intet bidrag fra mikrosilika og flyveaske, da de betragtes som affaldsprodukter, og emissionerne fra deres tilblivelse kan dermed tilskrives fremstilling af h.h.v. kraftvarme og ferrosilicium.

Den overvejende del af CO₂-emissionen i forbindelse med fremstillingen af råmaterialer til konventionel- og Densit®-beton hidhører fra cementfremstillingen, dels fra afbrænding af

kul og dels fra calcineringsprocessen. Der er derfor m.h.t. CO₂-emission yderligere grund til at fremstille LCD-materialer med et mindsket cementindhold og dermed reducere CO₂-emissionen væsentligt.

Transport:

I forbindelse med transport af såvel råmaterialer som frisk beton eller færdige elementer vil der p.g.a. forbrænding af olie/kul blive afgivet CO₂, SO₂ og NO_x. Mængden af emissioner er proportionalt med energiforbruget, og således svært at forudsige, idet det afhænger af mængder og afstande. De samme overvejelser som nævnt for energiforbruget til transport er gældende.

Blanding:

Energiforbrug til at drive blandemaskiner medfører emission af stoffer fra forbrænding af brændsel, der er proportional med energiforbruget. Energiforbruget, og dermed emissionerne, skønnes at være små sammenholdt med f.ex. energiforbrug til fremstilling af råmaterialer.

I forbindelse med rengøring efter betonfremstilling produceres spildevand, der indeholder lidt af de enkelte komponenter i betonen. På grund af cementen er spildevandet basisk.

Brug:

I brugssituationen kan betonen karbonatisere, hvilket vil bevirke en negativ CO₂-emission til omgivelserne - CO₂ optages fra omgivelserne, jvnf. tidligere beskrivelse af karbonatiseringsproces.

Bortskaffelse/genbrug:

Emissioner til miljøet fra betonmaterialer fra bortskaffelse/genbrugs-fasen vurderes til at være ubetydelige, men er ikke undersøgt nærmere. Ved deponering af LCD-beton med stort flyveaskeindhold, der indeholder sporstoffer af tungmetaller, vil en vurdering af om tungmetallerne forbliver indkapslet som antaget være hensigtsmæssig.

3.7.1.4. Arbejds miljøvurdering.

I det følgende ses på arbejdsmiljømæssige forskelle mellem konventionel beton og Densit®- og LCD-beton i fremstillingsprocessen af selve materialerne - altså blande processen.

Vedrørende arbejdsmiljømæssige aspekter i forbindelse med fremstilling af råmaterialerne mangles oplysninger - i særdeleshed vedrørende fremstilling af dispergeringsmiddel, idet produktionsprocessen er ukendt. I produktionsprocessen af dispergeringsmidlet indgår arbejde med svovlsyre og formaldehyd. (Evt. sker det allerede i primær produktfremstilling, hvoraf affaldsprodukter viderebearbejdes til dispergeringsmiddel). Det vides ikke hvordan, og i hvilken grad, det påvirker arbejdsmiljøet.

De væsentlige arbejdsmiljømæssige forskelle mellem fremstilling af konventionel beton og Densit®- og LCD-materialer er arbejdet med pulvermaterialerne mikrosilika og flyveaske i

store mængder samt dispergeringsmiddel.

Arbejdsmiljømæssige problemer kan opstå ved blanding af tørre pulvermaterialer, som kan indebære støvgener og risiko for at indtage respirabelt støv, samt ved berøring med såvel de tørre råmaterialer som de våde bindemidler.

I den forbindelse er det interessant at vurdere de arbejdsmæssige konsekvenser ved blanding af tørre materialer med deraf følgende støvvirkning, berøring med tørre LCD-pulvermaterialer og friske LCD-bindemidler samt indånding af eventuelle dampe.

Ved pulverarbejde er mængden og arten af støv samt støvpartiklernes størrelse bestemmende for, om støvet har en skadelig virkning i luftvejene. I den forbindelse er indholdet af kvarts, samt hvorvidt der er tale om krystallinsk eller amorft kvarts, afgørende. Krystallinsk kvarts med partikelstørrelser mindre end 0,005 mm kan fremkalde silikose, jvnf. Bolinder /43/. Fra /43/ citeres: "Såvidt vides medfører amorf kiselsyre ingen silikoserisiko."

Indholdet samt arten af tungmetaller i støvpartiklerne medvirker tillige ved vurdering af risici for skader i luftvejene, idet tungmetallerne kan indtages via støvpartiklerne. Hvis tungmetallerne er på dampform - som f.ex. kviksølv ved stuetemperatur - kan det betyde skadevirkning uden støvforekomst. Støvpartiklernes samt det friske bindemiddels pH-værdi er afgørende for, om der kan forekomme lokalirritationer eller ætsninger ved kontakt med øjne og hud. Indholdet af tungmetaller eller øvrige allergifremkaldende stoffer er ligeledes betydende for skader ved berøring.

P.g.a. højt indhold af respirabelt kvarts er flyveaske klassificeret som sundhedsskadelig. Flyveaske er basisk og indeholder spor af tungmetaller, f.ex. bly, chrom og nikkel. Mikrosilika indeholder overvejende amorft kvarts.

I henhold til Lovtidende A /48/ klassificeres et produkt, der indeholder mere end 10 vægt-% sundhedsskadelige stoffer, som sundhedsskadeligt. Klassificering som sundhedsskadelig indebærer, at ingen person under 18 år må arbejde med produktet, medmindre der eksisterer et lærlingeforhold, og at emballage skal børnesikres samt være påført følbart mærkning, dvs. blindeskrift.

Pulvermaterialer til bindemidler, der er undersøgt i projektet, indeholder alle på nær C 100 % mere end 10 vægt-% flyveaske. LCD-pulvermaterialerne vil dermed som produkt klassificeres som sundhedsskadelig. De tørre materialer til mørtler incl. sand, der er undersøgt i projektet undtagen C 100 %, indeholder fra 9,9 vægt-% (C 50) til 21,2 vægt-% (C 1,5) flyveaske. Det kan således indebære nogle vanskeligheder at markedsføre LCD-produkter i forhold til konventionel cement eller Densit®-pulvermateriale.

På mange områder afviger flyveaske fra cement. F.ex. er indholdet af tungmetaller anderledes end i cement. For flere af tungmetallernes vedkommende er der tale om større mængder i flyveasken end i cement, mens der for andre er et reduceret indhold i forhold til i cement. Se kemiske analyser i bilag. Fra analyserne kan det ses, at arbejdet med LCD-materialer betyder, at der arbejdes med materialer, der indeholder en større mængde af flere af tungmetallerne. Hvorvidt arbejdet med LCD-materialerne med stort flyveaskeindhold betyder, at grænseværdier for tungmetallerne overskrides eller om mængden af tungmetaller er negligerbar, kan vurderes ud fra målinger af støvmængden ved arbejdet,

og kan ikke vurderes ud fra analyserne.

Det er i forhold til konventionelle cementbaserede materialer ekstra påkrævet at begrænse støvmængden p.g.a. det store indhold af flyveaske, især p.g.a. det store indhold af respirabelt kvarts og evt. også p.g.a. det højere indhold af tungmetaller. Ved at blande i lukkede systemer med automatisk fødnings af pulvermaterialerne vil kontakt med skadeligt støv kunne undgås.

4. Faseligevægte for H_2O .

Et vigtigt formål med projektet er, at få kendskab til egenskaber og struktur i LCD-materialer ud fra forsøg, hvor fasetransformationer af H_2O indgår. En forståelse af teorien omkring fasetransformationer for vand i almindelighed og for den særlige opførsel i fine porer er derfor relevant.

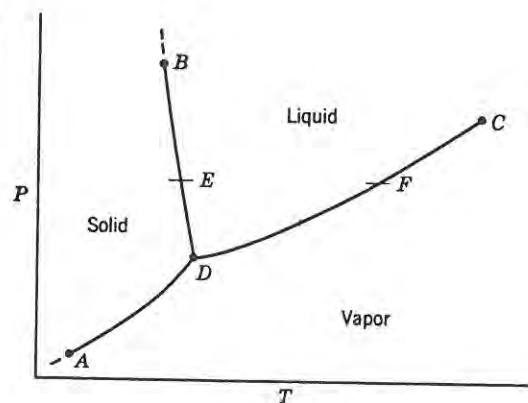
I porøse cementbaserede materialer kan H_2O findes i én eller flere tilstandsformer (vanddamp (g), vand (l), is (s), adsorberet vand (ads) eller kemisk bundet vand). Porevandet påvirkes af det omgivende materiale. F.ex. kan stof fra materialet opløses i porevandet, eller vandet kan bindes fysisk eller kemisk til strukturen. Herved ændres vandets struktur og egenskaber, hvilket påvirker f.ex. frysepunkt og ligevægtsdamptryk. Materialernes struktur og poregeometri påvirker imidlertid også H_2O 's tilstandsform og egenskaber.

Det forhold, at H_2O 's tilstandsform afhænger af materialernes struktur, betyder, at man omvendt kan få visse informationer om strukturen udfra H_2O 's tilstand. Til strukturanalyser af LCD-materialer anvendes relationer mellem faseligevægte for H_2O og poregeometri. Således bestemmes f.ex. frysepunktssænkning ved lavtemperatur-mikrokalorimetri, og heraf uddrages information om porestrukturen. Jo større frysepunktssænkningen er i forhold til frysning af bulk vand, jo finere er porerne. Ved adsorptionsforsøg udnyttes ligevægt mellem vand og vanddamp til at få information om porestrukturen. Jo mere ligevægtsdamptrykket sænkes i forhold til trykket i bulk, jo finere er porerne.

4.1. Fasediagrammer.

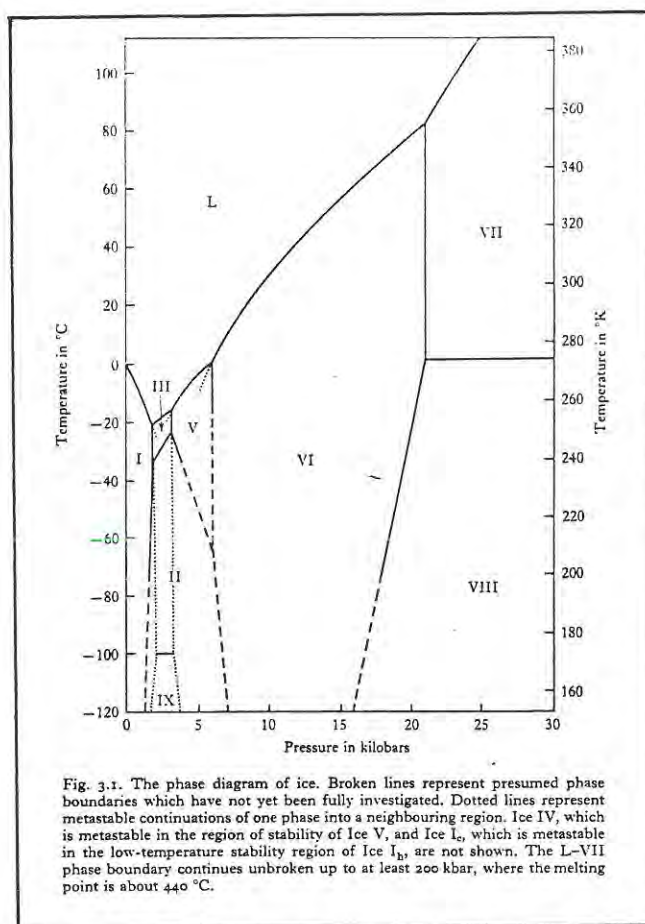
Til vurdering af ligevægtstilstande anvendes fasediagrammer. I figur 4.1 er vist et skitseret tryk-temperatur-fasediagram for H_2O - refererende til bulkssystemer. Lige-vægtstilstand mellem vand og is er illustreret ved kurvestykket B-D, mellem vand og vanddamp ved kurvestykket C-D og mellem is og vanddamp ved kurvestykket A-D. Overgangen fra vand til is ved en sænkning af temperaturen er f.ex. illustreret i figuren ved pkt. E. Trykket i de to faser er det samme, og der foretages en lille temperatursænkning. Tilsvarende er overgang fra vanddamp til vand ved sænkning af temperaturen illustreret ved pkt. F. Ved 1 atm. er ligevægtstemperaturen for vand og is $0^\circ C$, og for vand og vanddamp er ligevægtstemperaturen $100^\circ C$.

Figur 4.1.
Tryk-temperatur-fasediagram (p-T) for H_2O . Fra
Brophy, J.H., m.fl. /30/.



Is kan forekomme i flere former afhængig af tryk og temperatur, se figur 4.2 fra Fletcher /25/. Figuren refererer til vand-is-systemer med samme tryk i de to faser. Den mest almindelige form af is er is I, som forekommer ved moderate tryk op til ca. 2070 bar (≈ 200 MPa). Is I er den eneste faste tilstandsform af H_2O , som medfører ekspansion ved frysning af vand til fast tilstand. Det betyder, at vands frysning til is I, med deraf følgende ekspansion, i porøse materialer kan medføre trykopbygning i materialet eller frostødelæggelser. De øvrige former af is har mindre specifikt volumen end væskefasen.

Figur 4.2.
Fasediagram for is og vand ved tryk op til 3000 MPa. Af figuren ses, hvilke faser, der eksisterer ved givne tryk og temperaturer. Is kan forekomme på flere former, betegnet med I - IX, afhængig af tryk og temperatur. Vand er betegnet L. Fra Fletcher /25/.



Fasediagrammer på denne form er som illustreret karakteriseret ved, at faseovergange ved en given temperatur sker ved et givent tryk, der er det samme i begge faser. I fine porer er faseligevægt for H_2O ikke karakteriseret ved de konventionelle p-T-fasediagrammer baseret på både samme temperatur og samme tryk i faserne. Ved faseligevægt er der samme temperatur i faserne, men trykket vil normalt være forskelligt. Til analyse af sådanne faseligevægte anvendes Gibbs' fri energi.

4.2. Termodynamik vedrørende faseligevægt - Gibbs' fri energi.

Gibbs' fri energi, G , er defineret som:

$$G = U + pV - TS \quad (1)$$

hvor U er indre energi i systemet, p er tryk, V er specifikt volumen, T er temperatur og S er specifik entropi.

Differentialet af Gibbs' fri energi, dG , er i den forbindelse nyttigt, og til bestemmelse heraf benyttes termodynamikkens 1. og 2. hovedsætning; se ligningerne (2), (3) og (4).

1. Hovedsætning: $dU = \delta Q + \delta W \quad (2)$

(1. hovedsætning udtrykker, at ændring i indre energi, dU , i et system er summen af tilført varme, δQ , og udført arbejde på systemet, δW .)

2. Hovedsætning: $dS \geq \frac{dQ}{T} \quad (\text{i et åbent system}) \quad (3)$

$dS \geq 0 \quad (\text{i et isoleret system}) \quad (4)$

(2. hovedsætning udtrykker, at entropi-ændringer i universet altid er positive eller nul, når der gås fra én tilstand til en anden - entropien vokser (irreversible processer) eller er uændret (reversible processer.) En spontan proces medfører en stigning i den totale entropi.)

Differentialet af G er:

$$dG = dU + d(pV) - d(TS) \quad (5)$$

$$dG = \delta Q + \delta W + p dV + V dp - T dS - S dT \quad (6)$$

$dG \leq 0$ afhængig af om processen er irreversibel eller reversibel. Ved irreversible processer går G mod minimum.

Ved at betragte en reversibel tilstandsændring af tryk og temperatur ($\Rightarrow \delta Q = T dS$) og et system, hvor arbejdet alene er volumenarbejde ($\Rightarrow \delta W = -p dV$), kan differentialet af G med tryk og temperatur bestemmes:

$$dG = V dp - S dT \quad (7)$$

Ligning (7) kaldes Gibbs-Duhem ligning.

Ved konstant temperatur vil hældningen af G som funktion af p for en fase, f.ex. is, i et

G-p-diagram være V , og analogt vil hældningen af G som funktion af T for en fase i et G-T-diagram ved konstant tryk være $-S$.

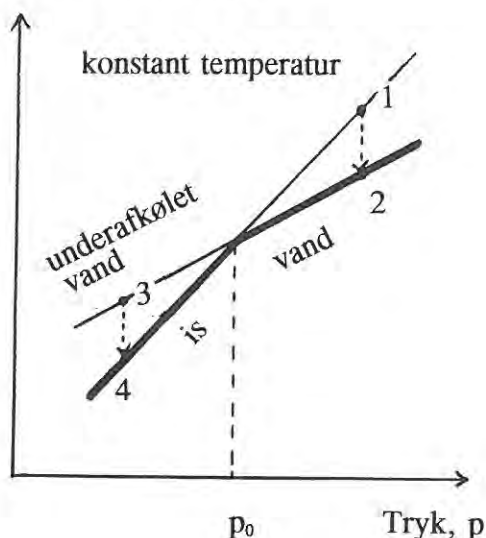
$$\left(\frac{\delta G}{\delta p}\right)_T = V \quad \& \quad \left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_p = -S \quad (8), (9)$$

$$S_{\text{vanddamp}} > S_{\text{vand}} > S_{\text{is}}.$$

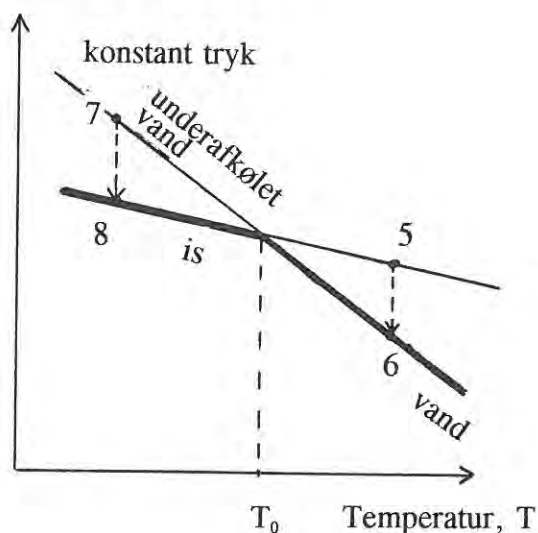
G-p- og G-T-diagrammer kan være nyttige til forklaring af fasetransformationer. Ved faseligevægt ved temperaturen T er Gibbs' fri energi af de enkelte faser den samme,

$$G_A = G_B \quad (10)$$

I figurerne 4.3 og 4.4 er vist skitserede G-p- og G-T-diagrammer for faseligevægt mellem vand og is i bulk situation med samme tryk og temperatur i begge faser. Det ses af figur 4.3, at H_2O ved konstant temperatur er på væskeform ved tryk $p > p_0$, idet den frie energi, G , vil mindske ved at gå fra is til vand ($1 \rightarrow 2$). H_2O vil være på fast form ved tryk $p < p_0$, hvor G mindske ved at gå fra underafkølet vand til is ($3 \rightarrow 4$). Tilsvarende ses det af figur 4.4, at H_2O ved konstant tryk i faserne er på væskeform for $T > T_0$, idet den frie energi, G , vil mindske ved at gå fra is til vand, ($5 \rightarrow 6$). For temperaturer $T < T_0$ mindske den frie energi ved at gå fra underafkølet vand til is, ($7 \rightarrow 8$), og H_2O vil befinde sig som is.

Gibbs's fri energi, G 

Figur 4.3.
Skematisk G - p -diagram for vand og is i bulk. Den frie energi, G , er afbildet som funktion af tryk, p , for is og vand. Temperaturen er konstant. Ved ligevægt er $G_{\text{vand}} = G_{\text{is}}$. G stræber mod minimum, således at vand er stabil tilstandsform for tryk $p > p_0$, og is er stabil tilstandform for tryk $p < p_0$. Kurvernes hældninger er V_{is} og V_{vand} .

Gibbs's fri energi, G 

Figur 4.4.
Skematisk G - T -diagram for vand og is i bulk. Den frie energi, G , er afbildet som funktion af temperaturen, T , for is og vand. Trykket er konstant. Ved ligevægt er $G_{\text{vand}} = G_{\text{is}}$. G stræber mod minimum, således at vand er stabil tilstandsform for temperaturer $T > T_0$, og is er stabil tilstandsform for temperaturer $T < T_0$. Kurvernes hældninger er $-S_{\text{is}}$ og $-S_{\text{vand}}$.

Ved tilstandsændringer, f.ex. ændring af tryk i den ene eller begge faser, eller temperatur, ændres den frie energi i begge faser. En betingelse for at bevare ligevægt mellem faserne ved en reversibel tilstandsændring er, at ændringen i Gibbs' fri energi er den samme i de enkelte faser,

$$dG_A = dG_B. \quad (11)$$

$$V_A \cdot dp_A - S_A \cdot dT = V_B \cdot dp_B - S_B \cdot dT \quad (12)$$

$$dT = \frac{V_A \cdot dp_A - V_B \cdot dp_B}{S_A - S_B} \quad (13)$$

4.3. Faseligevægt mellem is og vand.

For et system bestående af faserne is og vand i ligevægt ved samme temperatur i begge faser, bliver ligning (13), og dermed sammenhængen mellem temperaturændring og trykændring i faserne ved reversibel omdannelse som følger:

$$\Delta T = \frac{V_{\text{is}} \cdot \Delta p_{\text{is}} - V_{\text{vand}} \cdot \Delta p_{\text{vand}}}{S_{\text{is}} - S_{\text{vand}}} \quad (14)$$

hvor der refereres til specifikt volumen, V , [m^3/mol] og specifik entropi, S , [$\text{J}/(\text{mol K})$].

Med baggrund i ligning (14) analyseres fasetransformationer i vand-is-fasesystemet for forskellige processer. Ved alle processerne forudsættes reversibel tilstandsændring.

4.3.1. Faseligevægt mellem vand og is i bulk som funktion af p og T .

Først betragtes tilfældet, hvor trykændringen i de to faser er den samme. Trykket ændres i begge faser fra p_0 til $p_0 + \Delta p$. Det svarer til en situation med ligevægt mellem vand og is i bulk.

Oprindelig ligevægt: tryk: $p_{\text{is}} = p_{\text{vand}} = p_0$
temperatur $T = T_0$.

Ny ligevægt: ændring i tryk, Δp , i is og vand.
Nyt tryk: $p_{\text{is}} = p_{\text{vand}} = p_0 + \Delta p$
Ny ligevægtstemperatur $T = T_0 + \Delta T$

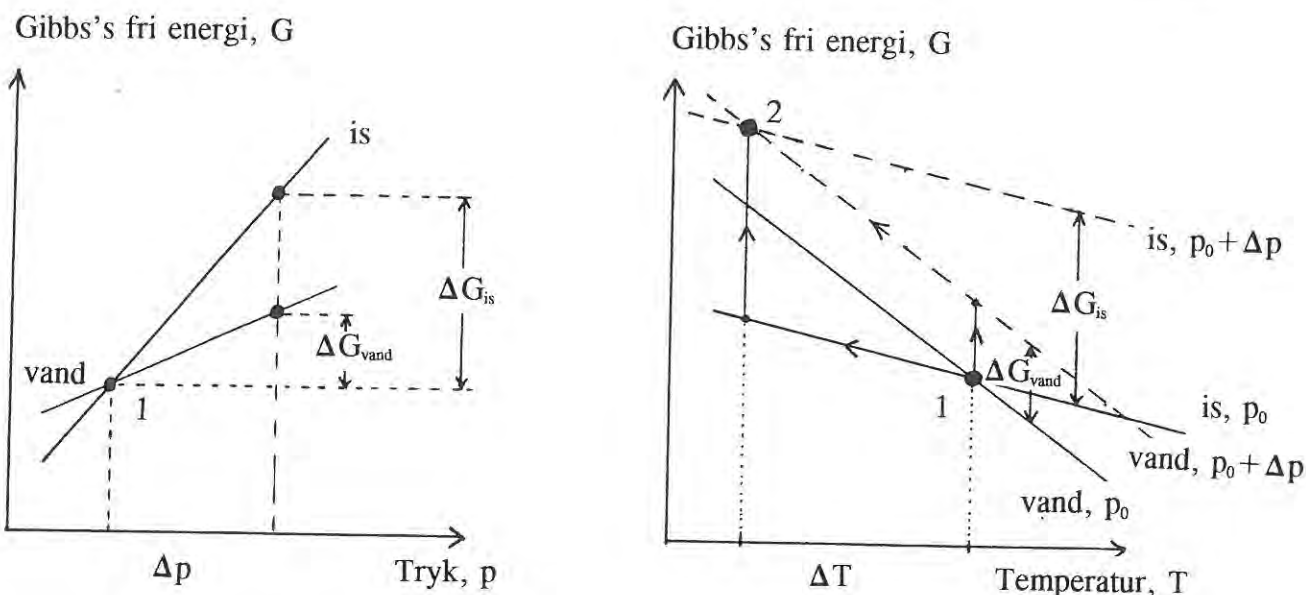
Da fås følgende sammenhæng mellem temperatur- og trykændring:

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{V_{\text{is}} - V_{\text{vand}}}{S_{\text{is}} - S_{\text{vand}}} \quad (15)$$

Ligningen udtrykker, at frysepunktstemperaturen falder med øget tryk, idet $S_{\text{is}} - S_{\text{vand}} < 0$, og $V_{\text{is}} - V_{\text{vand}} > 0$. For materialer, hvor volumenet mindskes ved fasetransformation fra flydende, (l), til fast, (s), form i modsætning til vand, stiger frysepunktstemperaturen med øget tryk.

Ligning (15) kan illustreres i G-p- og G-T-diagrammer, se figur 4.5.

Af G-p-diagrammet ses, at der ved en trykændring ikke længere er ligevægt mellem is og vand ved konstant temperatur, idet $\Delta G_{\text{is}} \neq \Delta G_{\text{vand}}$. Ved en trykændring ændres ligevægtstemperaturen til $T = T_0 + \Delta T$. I G-T-diagrammet er illustreret kurver svarende til det oprindelige ligevægtstryk, p_0 , og det nye ligevægtstryk, $p_0 + \Delta p$. Ændringen i Gibbs' fri energi ved en trykændring, ΔG_{is} og ΔG_{vand} , fra G-p-diagrammet genfindes i G-T-diagrammet, hvorved den nye ligevægtstemperatur fremgår.



Figur 4.5. G - p - og G - T -diagrammer vedrørende is-vand fase transformation, hvor trykændringen i de to faser er den samme. 1. oprindelig ligevægt, 2. ny ligevægt.

For reversible tilstandsændringer omkring 1 atm. beregnes $\frac{\Delta T}{\Delta p}$ for faseligevægt mellem is og vand i bulk af ligning (15):
 For en reversibel faseomdannelse er

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}, \quad (16)$$

hvor ΔS er ændring i specifik entropi, ΔH er ændring i specifik enthalpi og T er temperatur.

Vands smelteenthalpi er af Bager /33/ givet som følgende funktion af temperaturen:

$$\Delta H_f = 79,73 \cdot \text{cal/g} + 0,53 \text{ cal/g} \cdot \text{K} (T - 273 \text{ K}), \text{ svarende til} \quad (17)$$

$$\Delta H_f = 334 \cdot \text{J/g} + 2,22 \text{ J/g} \cdot \text{K} (T - 273 \text{ K}) \quad (18)$$

Som en tilnærmelse regnes ΔH_f her uafhængig af temperaturen: $\Delta H_f = 334 \text{ J/g}$. I appendix ses beregninger, hvor enthalpiens temperaturafhængighed er medtaget.

Fryse/smelte-punktet ved 1 atm. tryk er 273 K og volumenændringen er +9 % (fra vand til is). Ved indsættelse i (15) og (16) fås umiddelbart:

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = -0,074 \text{ K/MPa} \quad (19)$$

Det betyder, at frysepunktet sænkes 0,074 °C pr. 1 MPa øget tryk i både is og vand. Det

svarer til, at et øget tryk i både is og vand på 13,6 MPa sænker frysepunktet 1 °C.

4.3.2. Ligevegt mellem vand og is i porer.

Som tidligere omtalt er ligevegtstilstanden for H_2O i porøse materialer med både is og vand anderledes end i bulk. Det skyldes, at trykkene i de to faser på grund af overfladespænding er forskellige.

Af ligning (14) ses umiddelbart, at

- 1) Frysepunktet sænkes, hvis trykket i isen stiger, $dp_{is} > 0$, samtidig med at trykket i vandet er uændret, $dp_{vand} = 0$.
- 2) Frysepunktet sænkes, hvis trykket i vandet mindskes, $dp_{vand} < 0$, samtidig med at trykket i isen er uændret, $dp_{is} = 0$.
- 3) Frysepunktssænkningerne i pkt. 1) og 2) er større, hvis der er tale om adsorberet vand i stedet for almindeligt vand, idet $S_{is} < S_{ads} < S_{vand}$.

Ud over at trykforhold i is og vand kan påvirke frysepunktet, samt at adsorberet vand i poresystemet ligeledes påvirker frysepunktet, vil som tidligere nævnt mængden af opløste stoffer i porevandet, f.ex. salte, forskyde frysepunktet.

Ifølge Fontenay /26/ indeholder porevandet i konventionel cementpasta salte, som sænker vandets fryse/smeltetemperatur 1-2 °C.

Gilbert Castellan, /14/ angiver ændringer i frysepunkt af opløsninger i forhold til opløsningsmidlets frysepunkt som:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \frac{R \cdot \ln x}{\Delta H_f}, \text{ hvor}$$

T = opløsningens frysepunkt [K]

T_0 = opløsningsmidlets frysepunkt [K]

R = gaskonstanten [J/mol K]

x = molbrøk af opløst stof i opløsningsmidlet [-]

ΔH_f = enthalpiændring for opløsningsmidlet ved faseovergang ved temperatur T [J/mol]

I fortyndede opløsninger kan frysepunktssænkningen beregnes af:

$$T_0 - T = K_f \cdot m, \text{ hvor}$$

K_f = frysepunktssænkings-konstant [°C kg/mol]

m = total molalitet af opløste stoffer i opløsningen [mol/kg]

For vand er $K_f = 1,86$ °C kg/mol.

Som en antagelse regnes porevæsken som en mættet opløsning af $Ca(OH)_2$, dvs. ca. 2 g $Ca(OH)_2$ pr. 1 vand. Det svarer til en ca. 0,03 molær koncentration. Opløsningen indeholder da ca. 0,09 mol opløst stof. Som beregningseksempel antages det, at porevæsken er en 0,1 molær opløsning af opløste stoffer, dvs. 0,1 mol/l opløsning. Molaliteten er $m =$

0,1 mol/massen af opløsningsmidlet. Hvis det antages, at 1 l opløsning indeholder 1 kg vand, fås $m = 0,1 \text{ mol/kg}$. Frysepunktssænkningen bliver da for porevæsken iflg. Ca-stellan, /14/:

$$\Delta T = 1,86 \frac{^\circ\text{C} \cdot \text{kg}}{\text{mol}} \cdot 0,1 \text{ mol/kg} \approx 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$$

Størrelsesordenen af frysepunktssænkningen svarer stort set til den fra Fontenay /26/ angivne - begge er af ubetydelig størrelse i forbindelse med strukturanalyser.

Betydningen af letopløselige alkalier fra cementen, kalium og natrium, vurderes med henblik på frysepunktssænkning. Det antages, at alkalierne eksisterer som hydroxider i porevæsken. Opløseligheden af kaliumhydroxid, KOH, og natriumhydroxid, NaOH, er iflg. Rasmussen /42/ ved $0 \text{ }^\circ\text{C}$ h.h.v. 97 g pr. 100 ml. vand, (1,729 mol/100 ml. vand) og 42 g pr. 100 ml. vand, (1,050 mol/100 ml. vand). For hvid portland cement fra Aalborg Portland A/S er årsmiddelindholdet i 1991 af vandopløseligt K_2O og Na_2O h.h.v. 0,014 % og 0,021 % af cementen.

I C 100 %-bindemiddel med flg. recept: 2400 g cement, 564 g mikrosilika, 72 g disp. middel og 470 g vand, er indholdet af alkalier 0,336 g K_2O ($= 0,00714 \text{ mol K}^+$) og 0,504 g Na_2O ($= 0,01626 \text{ mol Na}^+$). Hvis det antages, at 10 % af det oprindelige vandindhold er til rådighed for opløste stoffer, er koncentrationen af KOH og NaOH h.h.v. 0,152 mol/l og 0,346 mol/l. Begge koncentrationer er mindre end svarende til mættet opløsning. Under antagelse af at 1 l opløsning indeholder 1 kg vand, bliver molaliteten af KOH og NaOH: $m = 2 \times (0,152 + 0,346) \text{ mol/kg} = 0,996 \text{ mol/kg}$, som iflg. Castellan /14/ bevirker en frysepunktssænkning på ca. $2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Hvis koncentrationen af alkalierne vokser i det ikke frosne vand, efterhånden som vand fryser i porerne, vil frysepunktssænkningen vokse. Det vurderes imidlertid, at opløste salte i porevandet bevirker en lille del af de observerede frysepunktssænkninger i bindemidlerne. Endvidere kan mikrosilika anvendes i beton til at forhindre skadelige alkaliske reaktioner, jvnf. Herholdt, Aa.D., m.fl. /8/, således at det må formodes, at mikrosilikaen i LCD-binderne går i kemisk reaktion med alkalierne fra cementen, hvorved koncentrationen i porevæsken sænkes yderligere.

I det efterfølgende betragtes faseligevægt mellem vand og is ud fra trykforholdene i faserne. Ud fra membranteori eksisterer der en relation mellem væskekrumning, overfladespænding, γ og trykforskel mellem faserne, jvnf. Laplace ligning:

$$\Delta p = - \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \cdot \gamma, \quad (20)$$

hvor r_1 og r_2 er hovedkrumningsradier.

For cirkulære kanaler, hvor grænseoverfladen har form som en kugleflade, (kontaktvinklen $= 0$), er $r_1 = r_2 = r$, og da fås

$$\Delta p = - \frac{2\gamma}{r} \quad (21)$$

Laplace ligning gælder for grænseflader mellem to ikke-blandbare fluids, f.ex. vand og luft. Ved grænseflader mellem et faststof og en væske er det tvivlsomt, at der er jævnt krummede grænseflader og ensartet tryk i faststoffasen, og anvendelse af membranteorien er

mindre velegnet.

Imidlertid vælges det alligevel at anvende de udfra membranteorien fundne udtryk, fordi dette er gjort i tidligere arbejder, som der ønskes at foretage sammenligninger med, f.ex. /26, 27, 31, 32, 33/. Ved at anvende membranteorien alligevel kan den jævne krumning af overfladen betragtes som et midlet kurveforløb, ligesom overfladespændingen mellem is og vand benyttes som en middelværdi.

Frysepunktssænkningen for et system i ligevægt efter en reversibel tilstandsændring er en funktion af poreradius, r , entropiforskel mellem is og vand, ΔS , overfladespændinger i grænseflader, γ , der indgår i systemet samt specifikt volumen, V , af vand og/eller is, afhængig af tilfældet, der betragtes.

$$\Delta T \propto \frac{\gamma \cdot V}{r \cdot \Delta S}$$

Isdannelse kan tænkes at foregå på flere måder under forskellige betingelser. F.ex. er det muligt, at isvæksten foregår ved krystalvækst inde i porevandet, eller at isvæksten foregår som en isfront, der udbreder sig. Det kan tænkes, at porevandet transporteres til overfladen for at fryse dér. Frysning af vandet er påvirket af, hvilke faser af H_2O , der er involveret i processen. Overfladespændingen mellem de enkelte faser er medbestemmende for trykforholdene i faserne og dermed også for faseligevægt. Grænseflader mellem H_2O 's faser og porevæggen indvirker også på faseligevægt via relationen til kontaktvinklen. Krumningen af grænsefladerne udtrykt ved kontaktvinklen indvirker således på faseligevægten.

Grænseflader mellem porevæggen og faserne indvirker på tilført/afgivet energi ved fasetransformation. En del af den tilførte/afgivne energi hidhører fra ændrede overflader mellem faserne samt mellem faser og porevæg. Ved en isfront ændres kun overfladeareal mellem faserne og porevæggen.

Det antages ofte, /26, 32/, at isdannelse i porer finder sted i et system med kun vand/is-grænseflader, hvor trykket i isen er uændret, mens trykket i vandet ændres:

$$\Delta p_{\text{vand}} = - \frac{2\gamma_{\text{sl}}}{r}.$$

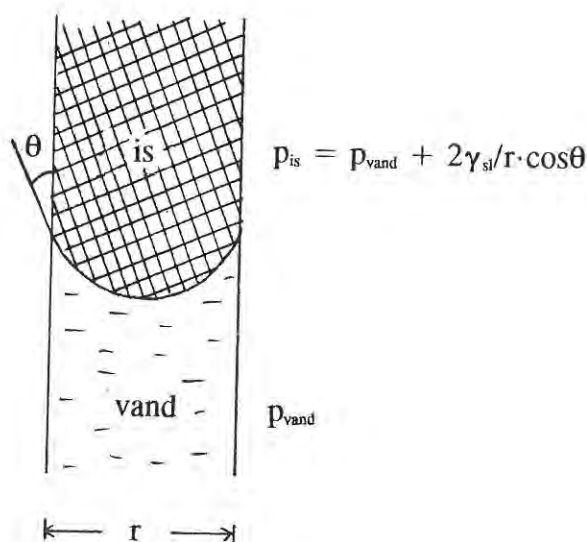
Der kan være forskelle i trykniveau i forskellige materialer, som giver anledning til forskellige effekter i frysepunktsændring. Trykniveauet er bl.a. et samspil mellem struktur og frit vandindhold. Det frie vandindhold afhænger bl.a. af hydratiseringsgrad, lagringsforhold og strukturen. På tilsvarende vis vil tryk hidhørende fra volumenudvidelse på ca. 9 % ved frysning af vand påvirke tryktilstandene i faserne forskelligt afhængigt af systemet. F.ex. kan man forestille sig et materiale, der ikke kan modstå frysetryk - her vil materialet ødelægges, og trykket bliver ikke overført til vandet. I et materiale, der kan modstå frysetrykket, vil vandets trykniveau ændres p.g.a. tryk påført fra isen.

I ligedannede systemer, dvs. geometrisk ligedannede og med samme kontaktvinkler og samme isvækst-mekanismer, er det muligt at angive relative porestørrelser bestemt ud fra frysepunktssænkninger bestemt ved ligevægtsbetragtninger ud fra trykforskelle i faserne. Der vil være tale om grove sammenligninger, som f.ex. ikke tager højde for trykniveauet, men kun trykforskelle mellem faserne. Ved sammenligning af LCD-bindemidler og konventionel cementpasta er det mere væsentligt, at antagelsen om geometrisk lige-

dannethed og samme kontaktvinkler og samme mængde af adsorberet vand, er tvivlsom. Det er valgt at analysere frysemekanismer ud fra de samme antagelser, som er gjort tidligere, /26, 27, 31, 32, 33/, og betragte de herved fundne værdier for relative porestørrelser som sandsynlige, men ikke sikre, indikationer af størrelsesordener.

I det følgende betragtes der forskellige ligevægtstilstande opnået ved reversible tilstandssændringer. I alle systemer forudsættes, at der er tale om cirkulær-cylindriske porer.

Et simpelt poresystem bestående af cirkulær-cylindriske porer, hvor der udelukkende er tale om vand/is-grænseflader, betragtes. I figur 4.6 er det betragtede system 1) illustreret.



Figur 4.6. Illustration af det betragtede poresystem 1), hvor der i en cirkulær-cylindrisk pore med radius r eksisterer en isfront. Grænsefladen mellem is og vand antages at følge en jævn cirkelbue. Trykforskellen mellem is og vand er $2\gamma_{si}/r \cos \theta$, hvor θ er kontaktvinklen.

2 tilfælde ud af mange mulige vil her blive betragtet:

- A) Ingen trykændring i vandet i forhold til bulk, men trykændring i isen ved en reversibel tilstandsændring til ny ligevægtssituation.
- B) Ingen trykændring i isen i forhold til bulk, men trykændring i vandet ved den reversible tilstandsændring til ny ligevægtssituation.

Ud fra membranteori, uden hensyntagen til ujævn is-vand-grænseflade, vil der p.g.a. overfladespænding i grænsefladen mellem is og vand være en trykforskel, Δp :

$$\Delta p = p_{is} - p_{vand} = \frac{2\gamma_{sl}}{r} \cos\theta$$

For situation A) betyder det, at tryk- og temperaturforholdene er således:

Bulk ligevægt:
$$\begin{matrix} p_{is} = p_{vand} = p_0 \\ T = T_0 \end{matrix}$$

Ligevægt i fine porer:
$$\begin{matrix} p_{vand} = p_0; p_{is} = p_0 + \frac{2\gamma_{sl}}{r} \cos\theta \\ T = T_0 + \Delta T \end{matrix}$$

For situation B) betyder det, at tryk- og temperaturforholdene i bulk og i fine porer ved ligevægt er:

Bulk ligevægt:
$$\begin{matrix} p_{is} = p_{vand} = p_0 \\ T = T_0 \end{matrix}$$

Ligevægt i fine porer:
$$\begin{matrix} p_{is} = p_0; p_{vand} = p_0 - \frac{2\gamma_{sl}}{r} \cos\theta \\ T = T_0 + \Delta T \end{matrix}$$

Af ligning (14) fås for et system svarende til 1A, at et øget tryk i isen, mens trykket i vandet er uændret, bevirker en frysepunktssænkning. Det gælder for alle materialer, uanset om volumenet øges eller mindskes ved fasetransformationen fra flydende, (l), til fast, (s), form.

Frysepunktssænkningen under antagelse af membranteori beregnes for system 1A ud fra ligning (14):

$$\Delta T = \frac{V_{is}}{S_{is} - S_{vand}} \cdot \left(\frac{2\gamma_{sl}}{r} \cos\theta \right) \quad (22)$$

γ_{sl} er overfladespænding mellem is og vand, $\gamma_{sl} = 0,022 \text{ N/m}$, jvnf. Fletcher /25/, $V_{is} = 1,09 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$, jvnf. Grigull, U. m.fl. /24/, smelteenthalpien er $\Delta H_f = 334 \text{ J/g}$ og frysepunktstemperaturen ved 1 atm. er 273 K. For kontaktvinklen $\theta = 0$ bestemmes temperaturændringen for ligevægt efter den betragtede tilstandsændring ved indsættelse i ligning (22) og (16):

$$\Delta T = -3,92 \cdot 10^{-8} \text{ K} \cdot \text{m} \cdot \frac{1}{r} \quad (23)$$

Det betyder, at frysepunktstemperaturen for vand i en pore med radius $r = 1 \text{ nm}$ er $-39,2^\circ\text{C}$. I en pore med radius $r = 10 \text{ nm}$ vil vand fryse ved $-3,9^\circ\text{C}$.

I appendix er frysepunktssænkningen beregnet med hensyntagen til enthalpiens temperaturafhængighed.

Af ligning (14) fås for et system svarende til 1B, at et mindsket tryk i vandet, mens trykket i isen er uændret, bevirker en frysepunktssænkning. Det gælder ligeledes for alle materialer, uanset om volumenet øges eller mindskes ved fase transformationen fra flydende, (l), til fast, (s), form.

Frysepunktssænkningen beregnes under antagelse af membranteori for system 1B ud fra ligning (14):

$$\Delta T = \frac{-V_{\text{vand}}}{S_{\text{is}} - S_{\text{vand}}} \cdot \left(-\frac{2\gamma_{\text{sl}}}{r} \cos\theta \right) \quad (24)$$

γ_{sl} er overfladespænding mellem is og vand, $\gamma_{\text{sl}} = 0,022 \text{ N/m}$, jvnf. Fletcher /25/, $V_{\text{vand}} = 1,0002 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$, jvnf. Grigull, U. m.fl. /24/, smelteentalpien er $\Delta H_f = 334 \text{ J/g}$ og frysepunktstemperaturen ved 1 atm. er 273 K. For kontaktvinklen $\theta = 0$ bestemmes temperaturændringen for ligevægt efter den betragtede tilstandsændring ved indsættelse i ligning (24) og (16):

$$\Delta T = -3,60 \cdot 10^{-8} \text{ K} \cdot \text{m} \cdot \frac{1}{r} \quad (25)$$

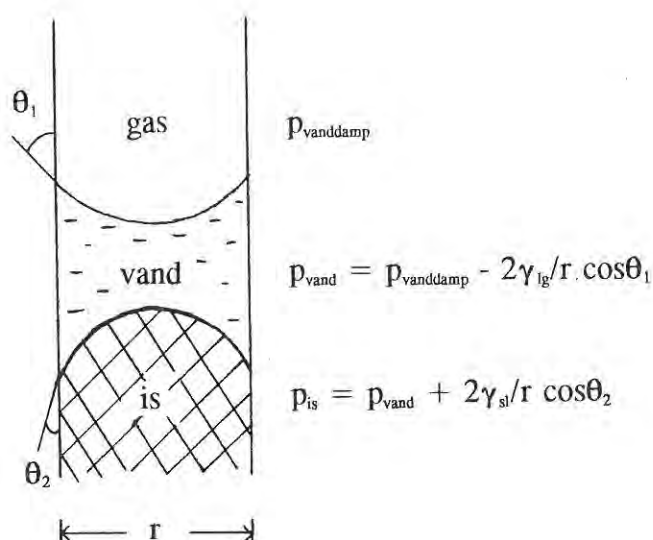
Det betyder, at frysepunktstemperaturen for vand i en pore med radius $r = 1 \text{ nm}$ er $-36,0^\circ\text{C}$. I en pore med radius $r = 10 \text{ nm}$ vil vand fryse ved $-3,6^\circ\text{C}$.

I appendix er frysepunktssænkningen beregnet med hensyntagen til enthalpiens temperaturafhængighed.

Det ses, at der er en forskel i frysepunktssænkning ved ligevægt efter en tilstandsændring for bulk vand og vand i porer, hvor der udelukkende er tale om vand/is-grænseflader. I fine porer er frysepunktssænkningen afhængig af, hvilke trykforhold, der er tilstede i faserne. I de to viste eksempler, 1A) og 1B), hvor der er ændret på tryktilstanden h.h.v. kun i isfasen og kun i væskefasen, er der en forskel i frysepunktsændringen, som kan tilskrives forskellen i volumen af is og vand - altså ca. 9 %. Forskellen kan indvirke på konklusionerne af pore størrelser fra forsøg med frysning af vand i porer, når trykforholdene i is-vand-systemet ikke er kendt ved fase transformationen.

Hvis frysning sker, således at isen ikke har mulighed for at udvide sig, opbygges der et tryk, hvorved både trykniveauet i isen og i væsken øges. Tryktilstanden vil bevirke en helt tredje sammenhæng mellem frysepunktssænkning og poreradius. Der er en uendelig mængde af mulige tryktilstande i fasesystemet, som alle vil påvirke frysepunktsændringen forskelligt.

I systemet, der betragtes herefter, er der ud over en vand/is-grænseflade også en vand/-vanddamp-grænseflade, der påvirker ligevægten gennem at være bestemmende for spændingstilstanden i vandet. Tryktilstanden i såvel isen som vandet ændres dermed. I figur 4.7 er det betragtede system 2) illustreret.



Figur 4.7. Illustration af det betragtede poresystem 2) bestående af en cirkulær-cylindrisk pore med radius r . I systemet eksisterer der en isfront, og ligevægten er desuden påvirket af en vand-vanddamp-grænseflade, der er bestemmende for spændingstilstanden i vandet. Grænsefladerne vand-vanddamp og is-vand antages at følge jævne cirkelbuer. Trykforskellene mellem faserne er h.h.v. $2\gamma_{\text{lg}}/r \cos\theta_1$ og $2\gamma_{\text{sl}}/r \cos\theta_2$. θ_1 og θ_2 er kontaktvinklerne for vand-vanddamp-grænsen og is-vand-grænsen.

Udfra membranteori, vil der i cirkulære porer p.g.a. overfladespænding i grænsefladerne mellem vand og vanddamp være en trykforskel på Δp_1 mellem vand og vanddamp. Mellem is og vand vil der, uden hensyntagen til ujævn is-vand-grænseflade, være en trykforskel på Δp_2 p.g.a. overfladespænding i grænsefladen mellem is og vand:

$$\Delta p_1 = p_{\text{vanddamp}} - p_{\text{vand}} = \frac{2\gamma_{\text{lg}}}{r} \cos\theta_1$$

$$\Delta p_2 = p_{\text{is}} - p_{\text{vand}} = \frac{2\gamma_{\text{sl}}}{r} \cos\theta_2$$

For system 2) betyder det, at tryk- og temperaturforholdene i bulk og i fine porer ved ligevægt er:

Bulk ligevægt:
$$\frac{p_{\text{vanddamp}}}{T} = \frac{p_{\text{is}}}{T_0} = \frac{p_{\text{vand}}}{T_0} = p_0$$

Ligevægt i fine porer:

$$\begin{aligned} p_{\text{vanddamp}} &= p_0 \\ p_{\text{vand}} &= p_0 - \frac{2\gamma_{lg}}{r} \\ p_{is} &= p_v + \frac{2\gamma_{sl}}{r} = p_0 - \frac{2\gamma_{lg}}{r} + \frac{2\gamma_{sl}}{r} \end{aligned}$$

Frysepunktssænkningen under antagelse af membranteori beregnes for system 2 ud fra ligning (14):

$$\Delta T = \frac{V_{is} \cdot \left(-\frac{2\gamma_{lg}}{r} + \frac{2\gamma_{sl}}{r}\right) - V_{\text{vand}} \cdot \left(-\frac{2\gamma_{lg}}{r}\right)}{S_{is} - S_{\text{vand}}} \quad (26)$$

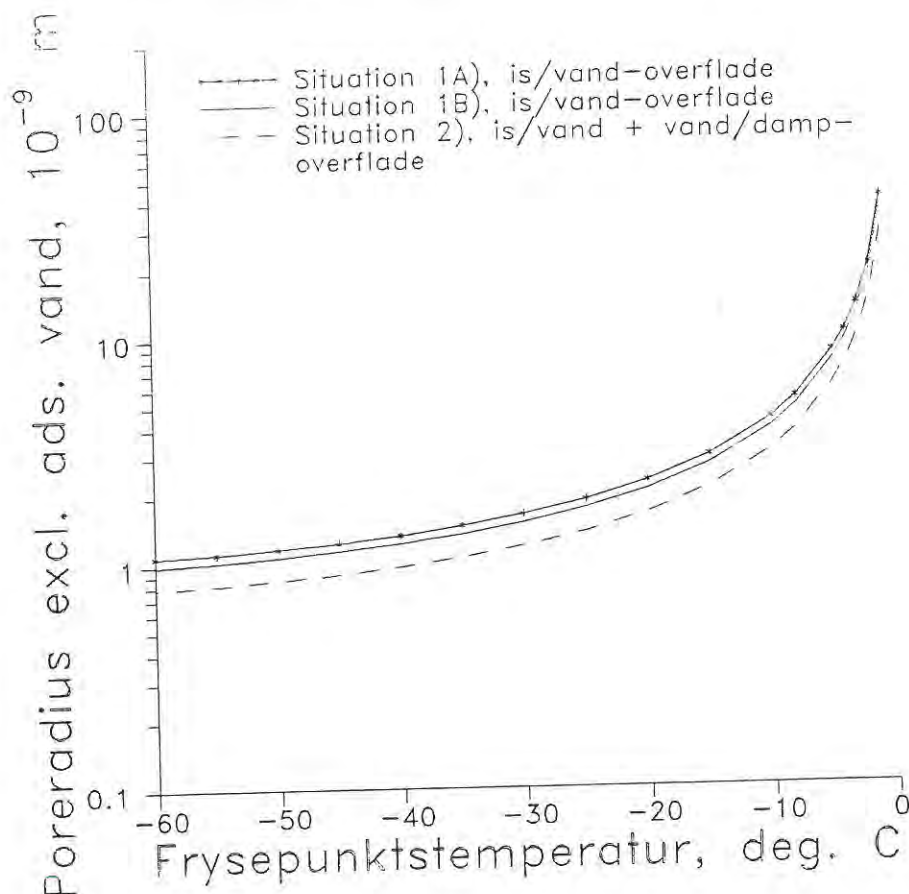
γ_{sl} er overfladespænding mellem is og vand, $\gamma_{sl} = 0,022 \text{ N/m}$, jvnf. Fletcher /25/, γ_{lg} er overfladespænding mellem vand og vanddamp, $\gamma_{lg} = 0,074 \text{ N/m}$, (afrundet værdi ved 10°C fra Hansen /15/), $V_{is} = 1,09 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$, $V_{\text{vand}} = 1,0002 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$, jvnf. Grigull, U. m.fl. /24/, smelteentalpien er $\Delta H_f = 334 \text{ J/g}$ og frysepunktstemperaturen ved 1 atm. er 273 K . For kontaktvinklerne $\theta_1 = \theta_2 = 0$ bestemmes temperaturændringen for ligevægt efter den betragtede tilstandsændring ved indsættelse i ligning (26) og (16):

$$\Delta T = -2,83 \cdot 10^{-8} \text{ K} \cdot \text{m} \cdot \frac{1}{r} \quad (27)$$

Det betyder, at frysepunktstemperaturen for vand i en pore med radius $r = 1 \text{ nm}$ er $-28,3^\circ\text{C}$. I en pore med radius $r = 10 \text{ nm}$ vil vand fryse ved $-2,8^\circ\text{C}$.

I appendix er frysepunktssænkningen beregnet med hensyntagen til enthalpiens temperaturafhængighed.

I figur 4.8 er vist relationerne mellem frysepunktstemperatur og poreradius for situationerne 1A), 1B) og 2) ved ligevægt. Heraf kan det vurderes, hvor stor forskellen mellem de betragtede systemer og trykforhold er. I figuren er ligningerne (22), (24) og (26) benyttet, og enthalpiens temperaturafhængighed iflg. ligning (18) er benyttet.



Figur 4.8. Relationer mellem fryse/smeltepunktstemperatur og poreradius excl. adsorberet vand i et system bestående af cirkulær-cylindriske porer ved reversibel faseomdannelse under forskellige betingelser. I situation 1A) forekommer kun is/vand-grænseflader. Trykket i vandet antages uændret 1 atm., mens trykket i isen er øget. I situation 1B) forekommer ligeledes kun is/vand-grænseflader. Trykket i isen antages uændret 1 atm., mens trykket i vandet er mindsket (til træktilstand). I situation 2) forekommer dels is/vand-grænseflader og dels vand/vanddamp-grænseflader. Der er i såvel is- som vandfase sket trykændringer under tilstandsændringen. Ved beregninger er benyttet følgende værdier for overfladespændinger: $\gamma_{si} = 0,022 \text{ N/m}$ (fra Fletcher /25/) og $\gamma_{lg} = 0,074 \text{ N/m}$ (afrundet værdi ved 10 °C fra Hansen /15/). Overfladespændingerne antages som en tilnærmelse temperaturuafhængige. Smelteenthalpi er beregnet efter:
 $\Delta H_f(T) = 79,73 \text{ cal/g} + 0,53 \text{ cal/(g} \cdot \text{K)} \cdot (T - 273)$, jvnf. Bager /33/. De viste situationer er yderligere beskrevet i teksten.

4.3.3. Diskussion vedrørende is-vand-faseligevægt i fine porer.

Adsorberet vand på overflader.

I ovenstående beregninger er der ikke taget højde for, at der er adsorberet vand tilstede. Hvis der ikke i konklusioner fra fasetransformationsmålinger tages højde for tilstedeværel-

sen af adsorberet vand, vil det resultere i fejlkonklusioner med hensyn til bl.a. porestørrelser.

Ved lavtemperatur-mikrokalorimetri bestemmes varmemængder hidhørende fra fasetransformationen is-vand. Varmemængderne omregnes til ismængder, og temperaturerne for fasetransformationerne fortolkes som porestørrelser i materialet, jvnf. bl.a. Fontenay /26/.

Sandsynligvis er adsorberet vand i en tilstandsform, der er forskellig fra normalt vand p.g.a. de relativt større intermolekylære tiltrækningskræfter mellem adsorberet vand og bindematerialet; der er stigende tiltrækning mellem adsorberet vand og bindemiddel med mindsket afstand til bindemidlets overflade.

Hvis det adsorberede vand er i en anden tilstandsform end vand, er entropien af det adsorberede vand sandsynligvis forskellig fra entropien af vand. Det påvirker varmemængden i forbindelse med fasetransformation, som da vil være forskellig fra varmemængden i forbindelse med fasetransformationen is-vand. Hvis det antages, at det adsorberede vand er i en tilstand, der minder om en mellemtung mellem faststofftilstand og væsketilstand, vil entropien for adsorberet vand sandsynligvis ligge mellem værdierne af entropi for h.h.v. is og vand:

$$S_{is} < S_{ads.} < S_{vand.}$$

Entropiforskellen mellem is og adsorberet vand er dermed mindre end entropiforskellen mellem is og vand.

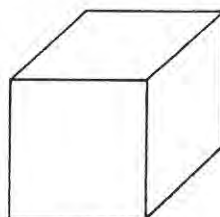
Hvis der sker en faseomdannelse af adsorberet vand, betyder det, da $dT \propto \frac{1}{\Delta S}$, at frysepunktsændringen er større for adsorberet vand end for almindeligt vand ved faseomdannelse. Dermed konkluderes ud fra en given frysepunktssænkning en for lille porestørrelse ved at benytte entropiforskellen mellem is og vand ved evt. omdannelse af adsorberet vand. Ud over fejlkonklusion m.h.t. porestørrelse, vil en omdannelse af adsorberet vand uden hensyntagen hertil betyde forkert konklusion m.h.t. mængde omdannet adsorberet vand ud fra beregnet varmemængde til faseomdannelse. Hvis adsorberet vand omdannes, afgives mindre varme pr. mængde omdannet adsorberet vand end ved omdannelse af almindeligt vand, idet fryse/smeltevarmen er mindre for adsorberet vand end for almindeligt vand. ($\delta Q = T \cdot dS$ ved reversibel proces).

Konklusionerne fra lavtemperatur-mikrokalorimetri bliver således forkerte, hvis der ved forsøg omdannes både adsorberet og almindeligt vand, og der ved beregningerne kun antages at almindeligt vand omdannes. Det er søgt illustreret i figur 4.9. Hvis der sker omdannelse af adsorberet vand, er det nødvendigt at kunne differentiere faseomdannelse af h.h.v. adsorberet vand og almindeligt vand for at få korrekte konklusioner.

Endvidere vil faseomdannelse af adsorberet vand betyde, at der ikke er en vandfilm mellem porevæg og dannet is. Hermed bliver antagelsen om kontaktvinkel $\theta = 0$ mere tvivlsom, end hvis isen grænser op til en vandfilm.

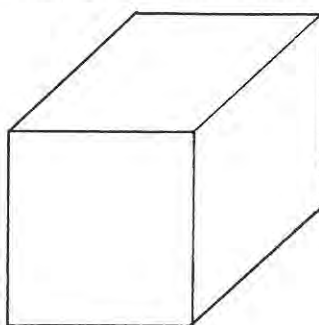
Figur 4.9. Illustration af forkert konklusion ud fra lavtemperaturmikrokalorimetri med hensyn til mængde omdannet vand, hvis evt. omdannelse af adsorberet vand ignoreres. P.g.a. mindre entropiforskel mellem adsorberet vand og is, bestemmes en for lille mængde omdannet væske, hvis adsorberet vand omdannes, og der ikke i beregningerne tages højde herfor. Endvidere bestemmes da også forkerte porestørrelser.

Antagelse: Alm. vand omdannet til is:



= dannet ismængde bestemt ud fra CAL-forsøg. Al smeltevarme hidhører fra faseomdannelsen is/vand.

Antagelse: Alm. vand + ads. vand omdannet:



= reelt omdannet vandmængde, hvis adsorberet vand omdannes og har en mindre smeltevarme end alm. vand.

Hos nogle forfattere antages det, at adsorberet vand ikke fryser i de betragtede temperaturintervaller, jvnf. Fagerlund /31/. Med denne antagelse indgår der ikke varme til omdannelse af adsorberet vand/is i varmemængden afgivet/tilført under afkøling/opvarmning. Alligevel skal der tages højde for varmekapaciteten af det adsorberede vand. Varmemængden hidhørende fra faseomdannelsen is/vand bestemmes ved total varmemængde fra CAL-forsøg minus varmebidrag fra varmekapacitet af ikke-frosset vand, is og tør prøve. Hvis varmekapaciteten af adsorberet vand er forskellig fra varmekapaciteten af almindeligt vand, bliver den beregnede faseomdannelsesvarme forkert. Hvis varmekapaciteten af adsorberet vand antageligt er mindre end almindeligt vands varmekapacitet, betyder det, at en nedkøling af adsorberet vand afgiver mindre varme end nedkøling af samme mængde almindeligt vand. Herved bestemmes forkerte ismængder og dermed poremængder af givne porestørrelser.

Ved CAL-forsøg bestemmes mængden af porer, hvor vandet fryser i et givent temperaturinterval, og dertil svarende porestørrelser, r_K , under antagelse af at varmekapaciteten af adsorberet vand og almindeligt vand er den samme. Adsorberet vand med en anden opførsel end almindeligt vand m.h.t. frysning indgår ikke i de fundne porestørrelser og mængder. Som nævnt ovenfor vil en forskellig opførsel i forhold til almindeligt vand bevirke fejlagtige konklusioner. I finporøse materialer, hvor mængden af adsorberet vand er større end i grovporøse materialer, vil en eventuel fejl forstærkes. Hvis adsorberet vand ikke fryser i de betragtede temperaturintervaller, betyder det, at en væsentlig del af vandet i finporøse materialer ikke fryser p.g.a. de fysiske bindinger til faststofoverfladerne.

4.4. Faseligevægt mellem vand og vanddamp i fine porer.

Med hensyn til vand-vanddamp-faseligevægt, kan forskellige forhold analyseres som for is-vand-fasetransformation. En enkelt relevant situation i projektet er ligevægt af vand og vanddamp i fine porer under betingelserne, at damptrykket ændres, mens temperaturen holdes konstant. Situationen forekommer bl.a. ved sorptionsforsøg og udtørningsforsøg. Situationen analyseres for en reversibel tilstandsændring fra én ligevægt til en anden, hvor damptrykket ændres under konstant temperatur.

Ved ligevægt haves, iflg. Gibbs-Duhems ligning, at:

$$\text{hvoraf fås:} \quad dp_{\text{damp}} \cdot V_{\text{damp}} - S_{\text{damp}} \cdot dT = dp_{\text{vand}} \cdot V_{\text{vand}} - S_{\text{vand}} \cdot dT, \quad (28)$$

$$dp_{\text{damp}} \cdot V_{\text{damp}} = dp_{\text{vand}} \cdot V_{\text{vand}}, \quad \text{da } T \text{ er konstant.} \quad (29)$$

Ved at antage at vanddamp er en ideal gas, fås:

$$\frac{dp_{\text{damp}}}{p_{\text{damp}}} = \frac{V_{\text{vand}}}{n \cdot R \cdot T} \cdot dp_{\text{vand}} \quad (30)$$

$$\ln\left(\frac{p_{\text{damp}(2)}}{p_{\text{damp}(1)}}\right) = \frac{V_{\text{vand}}}{n \cdot R \cdot T} \cdot \Delta p_{\text{vand}} \quad (31)$$

I situationen med vand i fine cirkulær-cylindriske porer i ligevægt med det omgivende damptryk, er vandet i træktilstand, hvor

$$\Delta p = - \frac{2 \cdot \gamma_{lg}}{r} \cdot \cos\theta \quad (32)$$

Af ligningerne (31) og (32) udledes Kelvins ligning:

$$\ln RF = - \frac{V_{\text{vand}}}{n \cdot R \cdot T} \cdot \frac{2 \gamma_{lg}}{r} \cos\theta, \quad (33)$$

$$\text{hvor } \frac{p_{\text{damp}(2)}}{p_{\text{damp}(1)}} = RF,$$

idet damptrykket $p_{\text{damp}(1)}$ svarer til mættede dampes tryk ved den pågældende temperatur i ligevægt med $p_{\text{vand}(1)} = 1 \text{ atm}$.

Fra ligning (33) fås relationen mellem relativ luftfugtighed, RF, og poreradius, r , i lige-

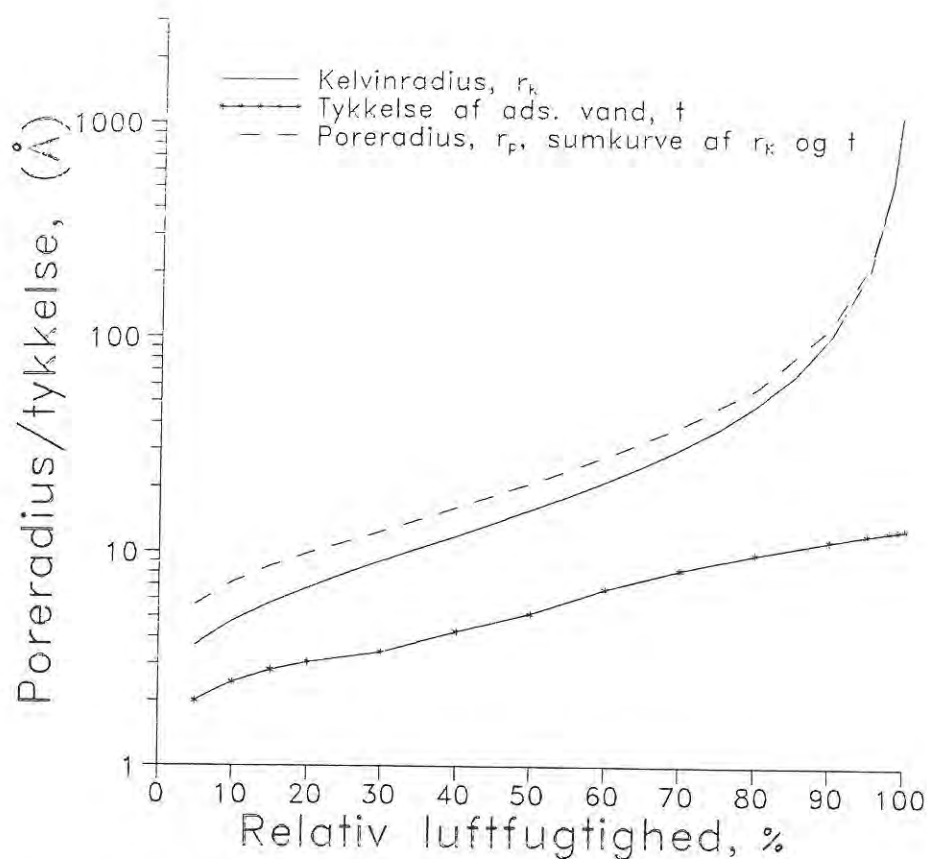
vægtssituation mellem vanddamp og vand. Ved en given værdi af RF vil der indstille sig ligevægt med væske i porer med poreradius r . Porer med radius $> r$ vil udtørre ved den given RF.

Ved en given værdi af RF, hvor der er ligevægt mellem vand i porer med Kelvinradius, r_K , og det omgivende damptryk, kan poreradius, r_p , bestemmes som summen af r_K og tykkelsen af det adsorberede vandlag, t , som også afhænger af RF, $r_p = r_K + t$. Jensen /17/ har refereret flg. værdier for tykkelsen af adsorberet vandlag ved given RF fra Powers /35/, se tabel 4.1:

RF, %	5	10	15	20	30	40	50	100
t, Å	2,00	2,45	2,80	3,05	3,40	4,25	5,15	13,00

Tabel 4.1. Estimerede gennemsnitstykkelser af adsorberet vandfilm i cementpasta ved forskellige værdier af RF. Refereret af Jensen /17/ fra Powers /35/. For RF = 5 % er tykkelsen angivet til 2,0 Å, hvilket ikke giver mening, da et vandmolekyle $\approx 0,3$ nm.

I figur 4.10. er dels optegnet relationen mellem RF og Kelvinradius, r_K , og dels relationen mellem RF og tykkelsen af adsorberet vandlag, t . Poreradius, r_p , er optegnet som funktion af RF som sumkurven af de to øvrige kurver. Figuren refererer til temperaturen 20 °C.



Figur 4.10. Relation mellem relativ luftfugtighed, RF, og Kelvinradius, r_K , ved ligevægt i et system bestående af cirkulær-cylindriske porer ved 20 °C, og mellem RF og tykkelse af adsorberet vandlag, t , samt relation mellem RF og poreradius, r_p , hvor r_p bestemmes som summen af r_K og t . Værdier for tykkelse af adsorberet vand ses i tabel 4.1. Det antages, at sammenhængen mellem t og RF i intervallet fra 50 % RF til 100 % RF er lineær. Det er ved beregning af r_K antaget, at kontaktvinklen mellem vand og bindemiddel, Θ , er nul. Ved beregningen er benyttet $\gamma_{lg} = 0,074 \text{ N/m}$.

5. Materialer.

I projektet er såvel LCD-mørtler som LCD-bindemidler med varieret bindersammensætning samt ikke-dispergerede materialer med LCD-partikelsammensætning blevet analyseret med henblik på struktur og egenskaber af materialerne. Mørtlernes bindersammensætning svarer til de analyserede bindemidler. Bindemidlerne er fortrinsvis analyseret med henblik på struktur, mens forskellige mekaniske egenskaber er bestemt for mørtlerne.

I dette kapitel gennemgås de anvendte råmaterialer til materialerne, sammensætning af de enkelte blandinger, blandings- og udstøbningsprocedurer samt forsøgene, der har indgået i projektet.

5.1. Råmaterialer.

Bindemidlerne består af hvid portland cement, flyveaske, mikrosilika, dispergeringsmiddel og vand i forskellige blandingsforhold. Datablade (kemiske data m.m.) findes i bilag. For det meste er blandingsforholdene angivet på volumenbasis i rapporten p.g.a. den logiske relation mellem volumenmængder og f.ex. pakningstæthed. Tilslaget i mørtlerne er kvartssand i størrelserne 1/4 - 1 mm og 1 - 4 mm. Datablade for sandet findes i bilag.

Hvid portland cement (C) har

bulk densitet:	3,15	g/cm ³
Blaine overflade:	0,417	m ² /g
Gennemsnitlig partikelstørrelse:	10	µm

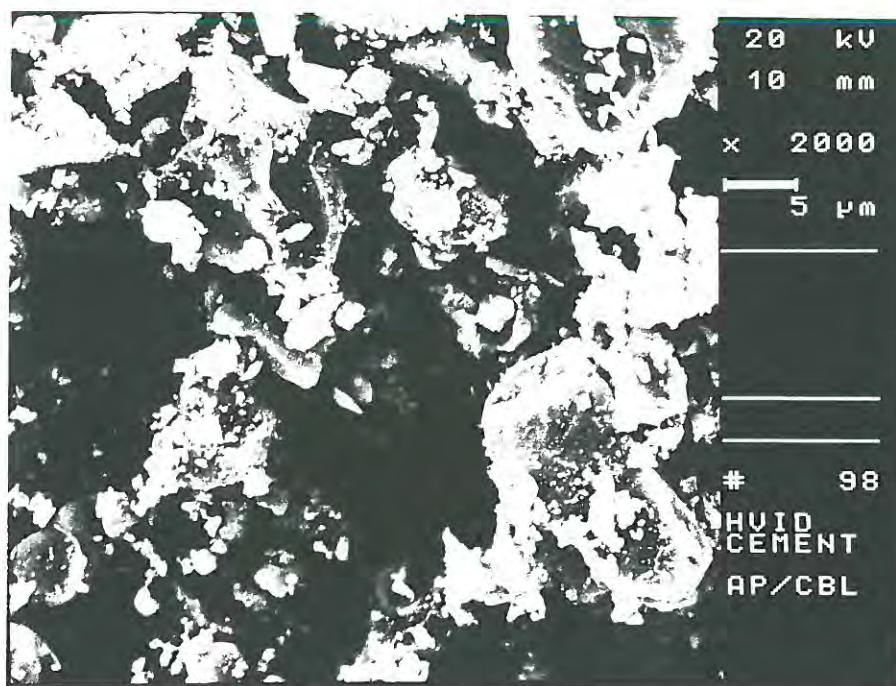


Foto 5.1. Foto fra scanning elektron mikroskopi af hvid portland cement-partikler.
Forstørrelse: 2000 x

Som det ses af foto 5.1 fra scanning elektron mikroskopi, er cementpartiklerne kantede.

Flyveaske (FA) har

bulk densitet:	2,303	g/cm ³
Gennemsnitlig partikelstørrelse:	10	μm

Af foto 5.2 fra scanning elektron mikroskopi kan det ses, at flyveaskepartikler er runde partikler. Flyveaskepartikler opsamles ved rensning af røggasser i kulfyrede kraftværker.

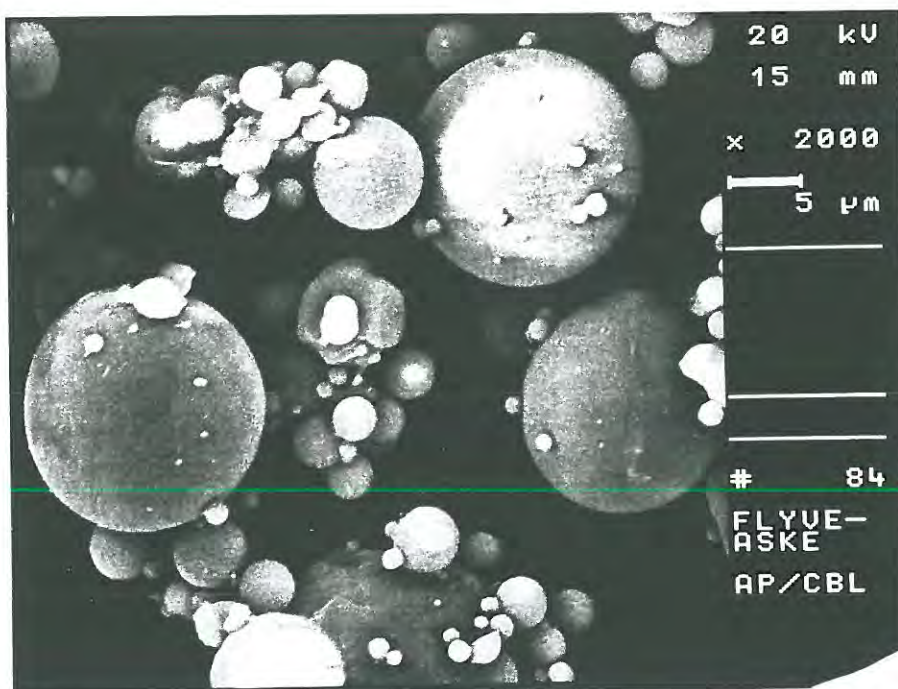


Foto 5.2. Foto fra scanning elektron mikroskopi af flyveaske-partikler.
Forstørrelse: 2000 x

Mikrosilika (MS) har

bulk densitet:	2,22	g/cm ³
Specifik BET-overflade:	15,35	m ² /g
Gennemsnitlig partikelstørrelse:	0,1	μm

Mikrosilika-partikler er runde partikler, hvilket fremgår af foto 5.3 fra scanning elektron mikroskopi. Mikrosilika er et biprodukt fra ferrosilicium-produktionen og består overvejende af amorf SiO_2 -partikler.

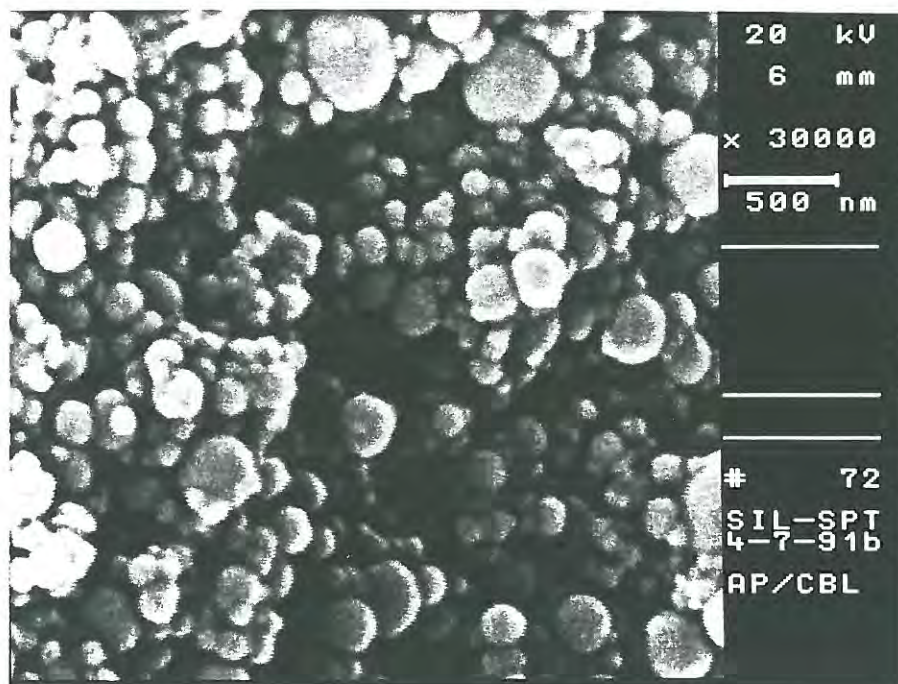
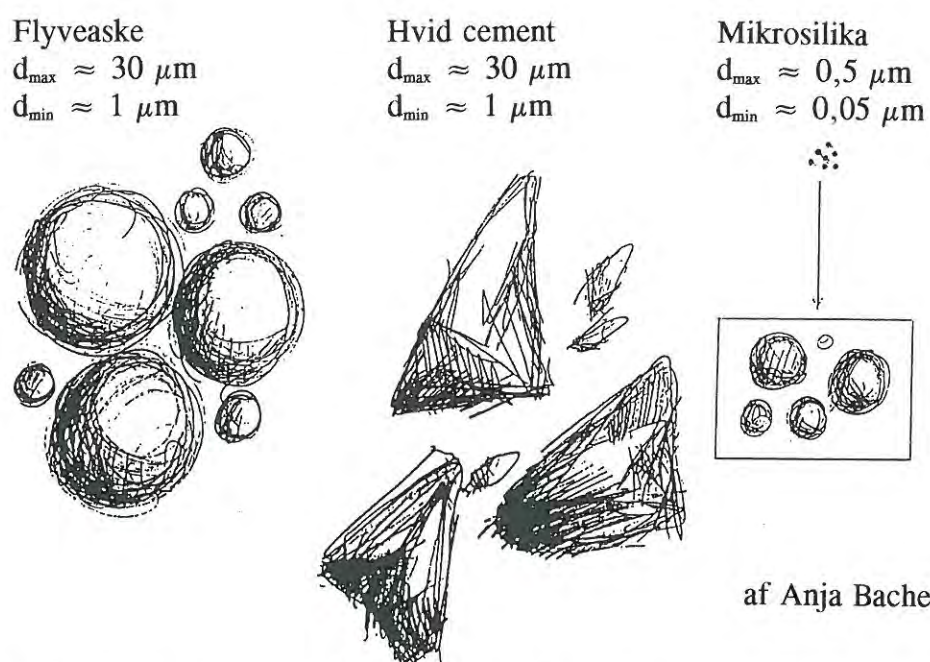


Foto 5.3. Foto fra scanning elektron mikroskopi af mikrosilika-partikler.
Forstørrelse: 30000 x

Figur 5.1 er en skitse af binderpartiklerne cement, flyveaske og mikrosilika, hvorfra størrelsesdimensionerne af partiklerne kan sammenlignes.



Figur 5.1. Dimensioner af hvid cement-, flyveaske- og mikrosilika-partikler.

Dispergeringsmidlet, også kaldet superplastificeringsstof, som er anvendt i blandingerne er baseret på natrium- og calciumsalte af naphthalen-sulfonat kondenseret med formaldehyd. Dispergeringsmidlet er et pulver, som er opløseligt i vand. I opløst tilstand er densiteten af dispergeringsmidlet $1,6 \text{ g/cm}^3 = 1,6 \text{ kg/l}$, hvilket betyder, at 1,6 kg dispergeringsmiddel øger væskevolumenet med 1 liter. Dispergeringsmidlet betegnes i rapporten "Disp". Af konkurrencehensyn benyttes dispergeringsmidlets handelsnavn ikke i rapporten. Dispergeringsmidlet er i alle beregninger inkluderet i væskedelen.

For mørtler kan f.ex. betegnelsen SA=46% ses i rapporten. Denne betegnelse refererer til en mørtel bestående af 46 vol-% sand og 54 vol-% bindemiddel. Den overvejende del af mørtlerne indeholder 60 vol-% sand, SA=60%, og kun få indeholder 46 vol-% sand, SA=46%. I alle mørtler er anvendt to sandfraktioner: 1/4 - 1 mm og 1 - 4 mm. De to sandfraktioner er sammensat i forholdet 1:2 (pr. vægt).

5.2. Blandinger.

5.2.1. Bindemidler.

Bindemidlerne i projektet er opdelt i 3 serier, der benævnes A, B og C:

Serie A: Bindemidler med forskelligt indhold af dispergeringsmiddel.

Bindemidlerne har fastholdt partikelsammensætning og varieret indhold af dispergeringsmiddel. Dispergeringsgraden varierer fra ikke-dispergeret til veldispergeret. Partikelsammensætningen i bindemidlerne i serie A er:

$\frac{MS}{C+FA+MS} = 25 \text{ vol-\%}$, dvs. mikrosilika udgør 25 vol-% af det totale partikelvolumen, og $\frac{C}{C+FA} = 25 \text{ vol-\%}$, dvs. cementen udgør 25 vol-% af finpartikeldelen, C + FA.

I og med at dispergeringsindholdet varierer i blandingerne, varierer vandindholdet ligeledes, dels for at systemerne er vandmættede og dels for at opnå ensartede dynamiske flydeegenskaber.

Bindemidlerne i serie A har følgende betegnelser og indhold af dispergeringsmiddel:

* Disp 24 ¹ ,	(disp.: 4,43 vol-% af binderpartikler)
* Disp 18,	- 3,32
* Disp 12,	2,21
* Disp 9,	1,66
* Disp 6,	1,11
* Disp 3,	0,55
* Disp 0,	0

¹ Disp = x refererer til indhold af dispergeringsmiddel i gram i en referenceblanding med et partikelvolumen på 339 cm^3 .

Serie B: Veldispergerede bindemidler med forskellig partikelsammensætning - forskelligt forhold mellem fine og ultrafine partikler.

Bindemidlerne i serie B er alle veldispergerede bindemidler svarende til et dispergeringsindhold disp.24. Partikelsammensætningen varierer i de enkelte blandinger, således at indholdet af ultrafine partikler af binderpartiklerne varierer, mens forholdet mellem partiklerne i finpartikeldelen, C + FA, fastholdes på C 25 % - cementen udgør 25 vol-% af cement + flyveaske. $0 \text{ vol-\%} \leq \text{MS} \leq 30 \text{ vol-\%}$ af binderpartiklerne, C+FA+MS, dvs. indholdet af mikrosilika varierer blandingerne imellem og udgør mellem 0 vol-% og 30 vol-% af det totale partikelvolumen.

Bindemidlerne i serie B har følgende betegnelser og partikelsammensætninger (vol.-forhold):

* MS 0:	0 % MS, 100 % C+FA	(= 25 % C, 75 % FA)
* MS 5:	5 % MS, 95 % C+FA	(= 23,75 % C, 71,25 % FA)
* MS 10:	10 % MS, 90 % C+FA	(= 22,5 % C, 67,5 % FA)
* MS 20:	20 % MS, 80 % C+FA	(= 20 % C, 60 % FA)
* MS 25:	25 % MS, 75 % C+FA	(= 18,75 % C, 56,25 % FA)
* MS 30:	30 % MS, 70 % C+FA	(= 17,5 % C, 52,5 % FA)

Serie C: Veldispergerede bindemidler med forskellig partikelsammensætning - forskelligt forhold mellem cement og flyveaske i finpartikeldelen.

Bindemidlerne i serie C er alle veldispergerede bindemidler svarende til et dispergeringsindhold disp.24. Partikelsammensætningen varierer i de enkelte blandinger, således at forholdet mellem cement og flyveaske i finpartikeldelen varierer, mens indholdet af ultrafine partikler af binderpartiklerne fastholdes, MS 25 % - mikrosilika udgør 25 vol-% af binderpartiklerne. Indholdet af cement i finpartikeldelen varierer mellem 1,5 vol-% og 100 vol-% af cement + flyveaske, $1,5 \text{ vol-\%} \leq \text{C} \leq 100 \text{ \%}$.

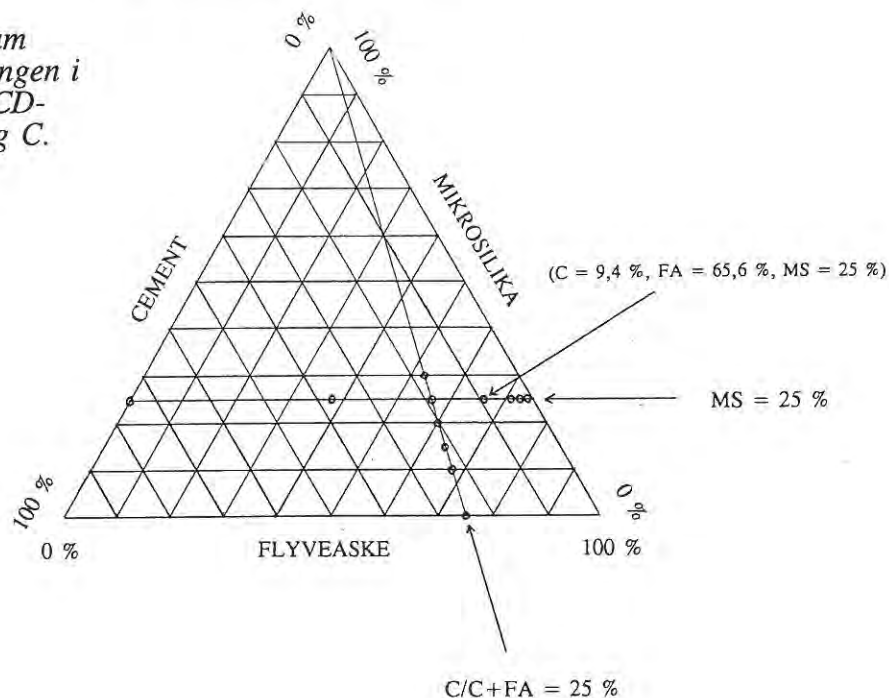
Bindemidlerne i serie C har følgende betegnelser og partikelsammensætninger:

* C 1,5:	25 vol-% MS, 1,125 vol-% C, 73,875 vol-% FA
* C 3:	25 vol-% MS, 2,25 vol-% C, 72,75 vol-% FA
* C 6:	25 vol-% MS, 4,5 vol-% C, 70,5 vol-% FA
* C 12,5:	25 vol-% MS, 9,375 vol-% C, 65,625 vol-% FA
* C 25:	25 vol-% MS, 18,75 vol-% C, 56,25 vol-% FA
* C 50:	25 vol-% MS, 37,5 vol-% C, 37,5 vol-% FA
* C 100:	25 vol-% MS, 75 vol-% C, 0 vol-% FA

Blanderecepterne for bindemidlerne findes i bilag, hvor der ligeledes er data for flydeegenskaber, densiteter og fiktive v/c-tal.

I trekantsdiagrammet i figur 5.2 ses partikelsammensætningen af de enkelte blandinger i serierne B og C.

Figur 5.2. Trekantsdiagram over partikelsammensætningen i de enkelte blandinger i LCD-bindemidlerne i serie B og C.



5.2.2. Mørtler.

Mørtlerne i projektet er opdelt i 2 serier, B og C, refererende til samme binderpartikelsammensætning som i bindemiddelserierne B og C.

Mørtlerne indeholder 60 vol-% sand og 40 vol-% bindemiddel. MS 10 og MS 25 er fremstillet både med 60 vol-% sand og 46 vol-% sand.

Serie B: Mørtler med varieret bindersammensætning - forskelligt forhold mellem fine og ultrafine partikler.

Mørtlerne indeholder 60 vol-% sand og 40 vol-% bindemiddel. MS 10 og MS 25 er tillige fremstillet med 46 vol-% sand. Binderpartikelsammensætningen svarer til bindemidlerne fra serie B. Mørtlerne er veldispergerede. Vandindholdet i bindemidlerne i mørtlerne er lidt større end vandindholdet i de tilsvarende "rene" bindemidler af hensyn til flydeegenskaber.

Serie C: Mørtler med varieret bindersammensætning - forskelligt forhold mellem cement og flyveaske i finpartikeldelen.

Mørtlerne indeholder 60 vol-% sand og 40 vol-% bindemiddel. Binderpartikelsammensætningen er svarende til bindemidlerne fra serie C. Mørtlerne er veldispergerede. Vandindholdet i bindemidlerne i mørtlerne er lidt større end vandindholdet i de tilsvarende "rene" bindemidler af hensyn til flydeegenskaber.

Blanderecepterne fra mørtlerne findes i bilag, hvor der ligeledes er data for flydeegenskaber, densiteter og fiktivt v/c -tal.

Fra blanderecepterne for dels bindemidler og dels mørtler er pakningsforhold for h.h.v. "rene" bindemidler og mørtler er beregnet. For mørtlerne er pakningsforholdene relateret til bindemidlet. Resultaterne ses i skemaer i bilag, og er optegnet i de følgende figurer 5.3 og 5.4 som funktion af h.h.v. cementindhold og mikrosilikaindhold i bindemidlet. De beregnede pakningsforhold er:

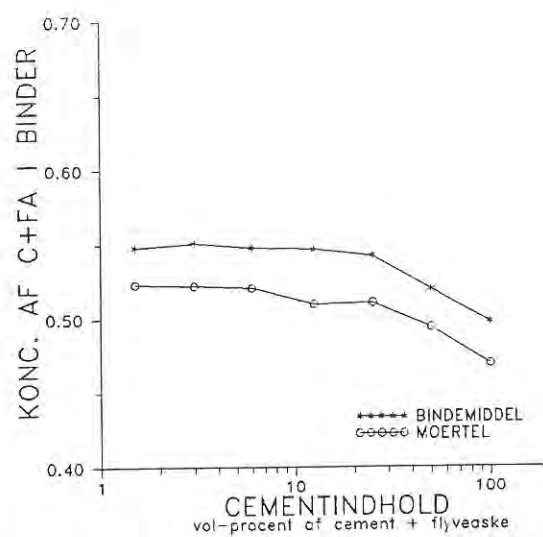
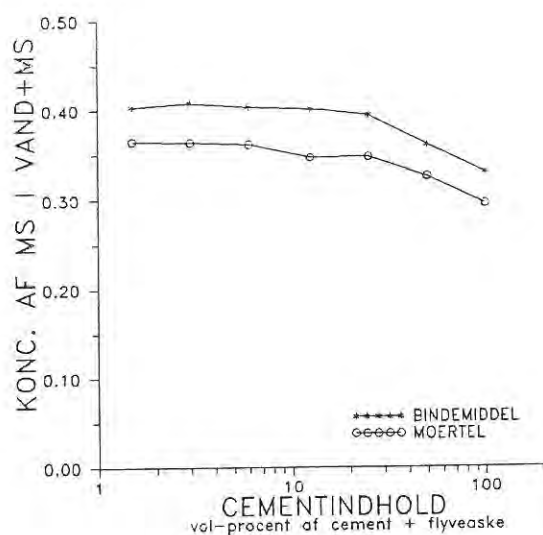
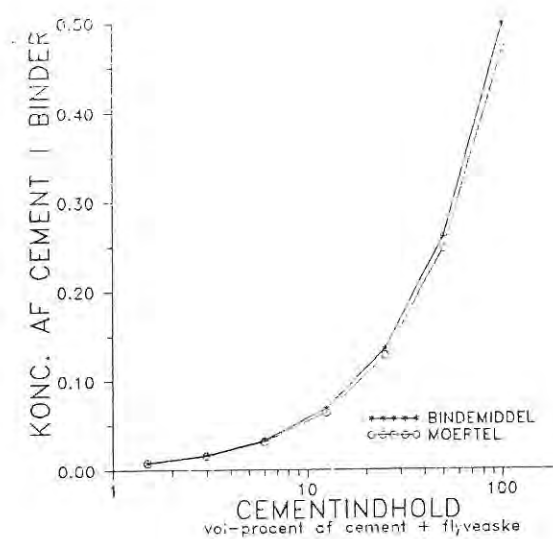
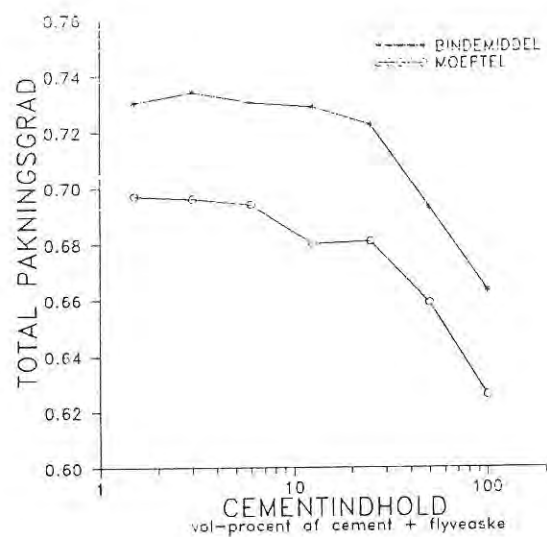
- a) Total pakningstæthed (koncentration af faststofpartikler i bindemidlet)
- b) Koncentration af cement i bindemidlet
- c) Koncentration af mikrosilika i væske+mikrosilika
- d) Koncentration af flyveaske+cement (= fine partikler) i bindemidlet

Partikelsammensætning indvirker sammen med pakningstætheden på tætheden i det hærdede bindemiddel. Det er vigtigt for opnåelse af en tæt struktur i LCD-bindemidlerne, at den totale pakningstæthed er stor, dog afhænger en tæt struktur også af partikelsammensætningen.

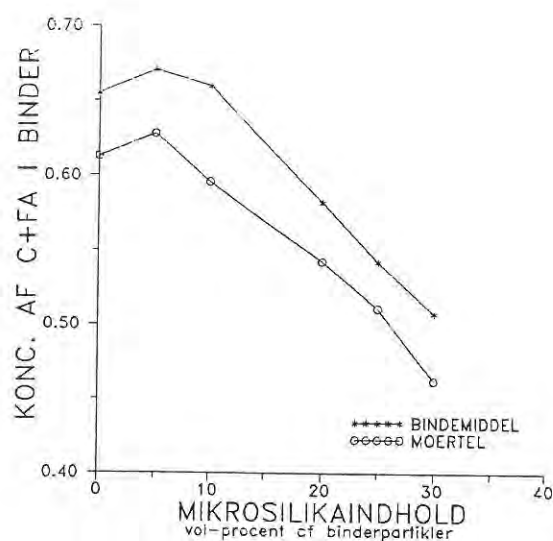
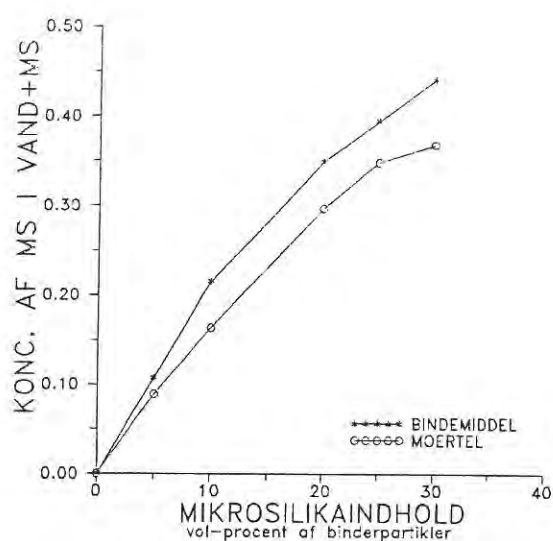
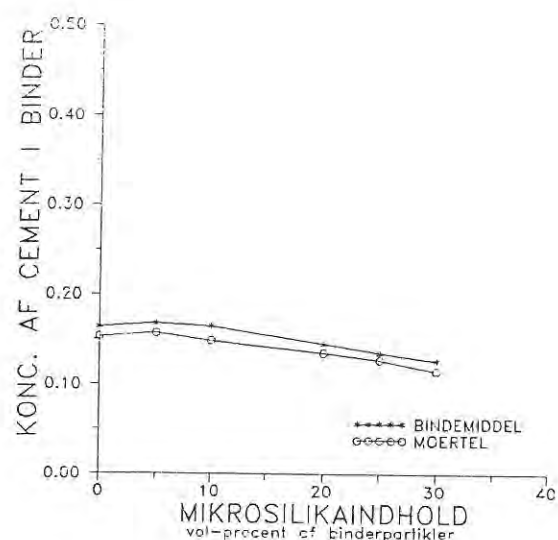
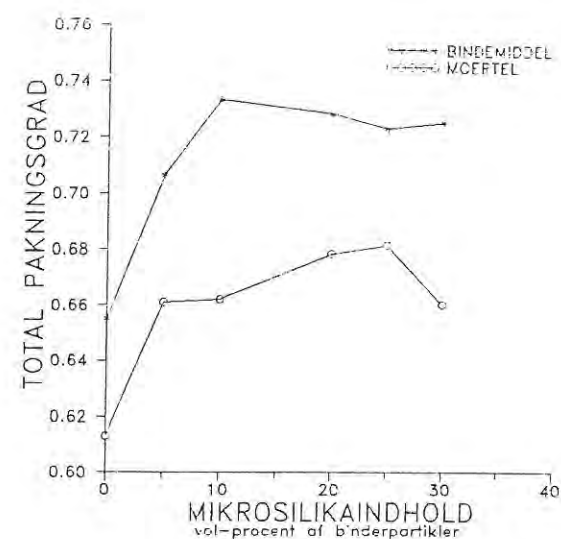
I punkt b) ønskes ofte en høj koncentration af cement i bindemidlet for at opnå en stor mængde hydratiseringsprodukter til dannelse af tæt struktur mellem partiklerne og for at øge trykstyrke, stivhed, frostmotstand og modstand mod permeabilitet. For at mindske svind forårsaget af fjernelse af vand til hydratisering af cementpartiklerne bør en så lille koncentration af cement i bindemidlet som muligt tilsigtes. Et kompromis, der relateres til anvendelsen af materialet, må indgås.

Koncentrationen af mikrosilika i væske+mikrosilika refererer til pakningstætheden af de ultrafine partikler i mellemrummene mellem de fine partikler. Jo større værdi i c), jo større er pakningstætheden af de ultrafine partikler i mellemrummene mellem de fine partikler. To aspekter er vigtige i vurderingen af, hvorvidt en høj eller lav koncentration af mikrosilika i væsken er ønskværdig. Mikrosilikaen bidrager til opnåelse af tæt struktur, dels ved en fillereffekt og dels ved en puzzolaneffekt. Af hensyn hertil vil en høj koncentration af mikrosilika være positiv for opnåelse af tæt struktur. Modsat vil en stor mængde mikrosilika i tæt pakning kunne tænkes at have en spærrende effekt for transporten af hydratiseringsprodukter, og en ekstrem stor mængde mikrosilika vil derfor ikke være ønskværdig. Ligeledes vil mikrosilika bidrage til sænkning af pH i porevæsken. En stor mængde mikrosilika kan dermed bidrage til fjernelse af det korrosionshæmmende passivlag omkring armeringsjern.

En høj koncentration af fine partikler, C+FA, i bindemidlet, sammenholdt med en "tilpas" høj koncentration af mikrosilika i væsken er ønskelig for opnåelse af en stor pakningstæthed.



Figur 5.3. Illustration af pakningsdata for bindemidler og mørtler med varieret cementindhold som funktion af cementindhold i finpartikeldel.



Figur 5.4. Illustration af pakningsdata for bindemidler og mørtler med varieret mikrosilikaandhold som funktion af mikrosilikaandhold i binderpartiklerne.

5.3. Blandings- og udstøbningsprocedurer.

Forinden fremstillingen af blandingerne til prøveemner, er der udført flydemålinger af samtlige blandinger, hvor sammenhørende værdier af væskeandel og flydemål er fundet ved successiv tilsætning af væske til blandingen. Ud fra disse målinger er det muligt at fremstille kurver, som viser blandingerne flydeegenskaber som funktion af væskeindholdet. Det fortæller dels om pakningsgraden i blandingerne, og dels er det muligt ud fra kurvernes hældning at sammenligne blandingerne dispergeringsgrad. En stejl hældning indikerer en god dispergeringsgrad. Flydemålingsresultaterne er grundlag for de endelige blanderecepter.

5.3.1. Bindemidler.

Pulverdelen (cement, flyveaske, mikrosilika og dispergeringsmiddel) blandes grundigt 1-2 minutter inden tilsætning af vand for at gøre blandingen homogen. I bindemidlerne er anvendt demineraliseret vand. Efter vandtilsætning blandes i ca. 15 minutter (10 minutter for ballon- og dilatometerprøver) for at sikre en effektiv blanding. En effektiv blanding har ikke mindst betydning for de veldispergerede blandinger, hvor det herved sikres, at dispergeringsmidlet vædes, så det virker optimalt. Da det er vanskeligere at få en blanding med mange forskellige materialer gjort homogen end en blanding med kun få materialer, har den længere blandetid ligeledes betydning for opnåelse af homogenitet.

Blandingerne er blandet på industri-røremaskine - mrk. Toni Technik med ca. 2-3 liters blandeskål.

Bindemiddelprøveemner, der er fremstillet og analyseret i dette projekt omfatter:

- * cylinderprøver med diameter 14,5 mm og længde ca. 140 mm.
(anvendes til CAL og knuste prøver heraf anvendes til vandsorption)
- * "ballon"-prøver, volumen ca. 100 cm³
(hydratiseringssvind-forsøg)
- * dilatometer-prøver, diameter 29 mm (ydre diameter i korrugeret rør), længde ca. 300 mm.
(hydratiseringssvind-forsøg)

Blandingerne til de enkelte prøveemnetyper er efter blandeprocessen ikke behandlet ens, og behandlingerne beskrives derfor særskilt. Prøveemnerne er ikke fremstillet samtidig - cylinderprøver er fremstillet af én blanding, mens ballon- og dilatometerprøver er fremstillet af en anden tilsvarende blanding.

Cylinderprøver.

Efter blanding er der foretaget statisk og dynamisk flydemåling i henhold til ASTM 230-90. Endelig er der udstøbt prøveemner under vibrering.

Af hver blanding er der fremstillet 6 stk. cylindre ø 14,5 mm med længde 140 mm og 2 stk. cylindre ø 22,5 mm med længde 140 mm.

Cylindrene er blevet roteret indtil afformning, som er sket efter 1 døgn for de fleste blandinger. Blandingerne med ekstremt lavt cementindhold har hårdet længere tid inden afformning.

Efter afformning og densitetsbestemmelse er cylindrene blevet opbevaret i mættet kalkvand (1,86 g Ca(OH)_2 pr. l dem. vand) ved 20 °C. Cylindrene med diameter 14,5 mm er forinden blevet halveret og endestykkerne er fjernet.

Ballon- og dilatometerprøver.

Efter blanding er ballon- og dilatometerprøverne fremstillet sideløbende. Ballonprøverne er fremstillet uden vibrering, hvor bindermaterialet blot hældes i ballonen, som med hænderne bankes let for at få luft ud. Ballonen snøres til med ståltråd, og overskydende "ballon-snip" klippes af samt overskydende bindermateriale aftørres. Ballonen med indhold vejes og er nu klar til at indgå i hydratiseringssvind-forsøg, hvor den hurtigst muligt ophænges til vejning under vand.

Dilatometerprøverne fremstilles under vibrering. En plastslange sat på en tragt føres ned i dilatometerslangen og hæves langsomt, efterhånden som opfyldning finder sted. Det gøres for at mindske mængden af indkapslet luft.

Dilatometerslangerne er i begge ender lukket med specielle endelukker og metalskiver, (selvfølgelig påsat i den ene ende inden udstøbning!).

Efter lukning af top-endelukket er dilatometerprøven klar til at indgå i hydratiseringssvind-forsøg, hvor den hurtigst muligt placeres til måling af længdeændringer.

5.3.2. Mørtler.

De tørre materialer (sand, cement, flyveaske, mikrosilika og dispergeringsmiddel) blandes i 1-2 minutter for at sikre homogen fordeling af partiklerne inden tilsætning af vand. Der anvendes alm. postevand til mørtlerne. Efter tilsætning af vand blandes i ca. 10 minutter.

Blandingerne er blandet på en 50 liters Eirich tvangsblandemaskine.

Mørtelprøveemner, der er fremstillet og analyseret i dette projekt omfatter:

- * Cylindre med diameter 100 mm og længde 200 mm.
(anvendes til bestemmelse af trykstyrke, elasticitetsmodul, densitet. Skiver af enkelte cylindre er anvendt til udtørningsforsøg)
- * Prismen, 50 mm x 50 mm x 400 mm, med indstøbte målepunkter i enderne.
(udtørningssvind-forsøg)
- * Cylindre med diameter 150 mm og længde 300 mm.
(skiver herfra anvendes til frostforsøg)

Af de fleste mørteltyper er der fremstillet 2 satse. Efter blanding udstøbes 9 stk. cylindre ø 100 mm x 200 mm, 3 stk. prismen 50 mm x 50 mm x 400 mm samt 1 cylinder ø 150 mm x 300 mm under vibrering. Prismen tildækkes med plast. Cylindrene udstøbes med top på og henstår ca. 10 minutter. Herefter afrettes overfladen under lukningen af formene.

Prøverne afformes for de fleste blandingers vedkommende efter 1-2 døgn, hvorefter der måles densitet og lyd hastighed gennem prøverne. Alle prøver lagres i vandbad ved ca. 20 °C.

5.4. Forsøg.

Nedenfor er angivet de forsøg, der er inkluderet i denne rapport. Det er angivet, hvorvidt det er forsøg, der er udført i erhvervsforskerprojektet, udført tidligere på CBL, Aalborg Portland A/S, eller om det er forsøg udført eksternt.

Forsøg til struktur-analyse:

- * Lavtemperatur mikrokolorimetri (CAL) ²
- * Vand-sorption ²

Forsøg til analyse af mekaniske egenskaber:

- * Densitetsbestemmelse ²
- * Flydemåling ²
- * Bestemmelse af elasticitetsmodul ved måling af lyd hastighed ^{2, 3}
- * Trykstyrkemåling ^{2, 3}
- * Bestemmelse af frostbestandighed ^{2, 3}
- * Korrosionsforsøg - bl.a. måling af pH, resistivitet og Cl⁻-diffusion. ⁴
- * Måling af udtørringssvind ²
- * Måling af hydratiseringssvind ²

² Forsøg udført i erhvervsforskerprojektet.

³ Forsøg udført tidligere på CBL, Aalborg Portland A/S

⁴ Forsøg udført ved FORCE Institutterne, København, (tidligere Korrosionscentralen)

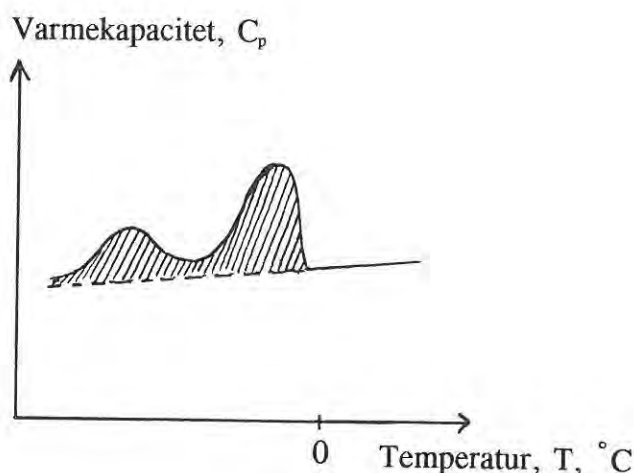
6. Forsøg.

6.1. Lavtemperatur Mikrokalorimetri.

Med henblik på strukturanalyse af LCD-bindere, anvendes lavtemperatur mikrokalorimetri (CAL). Udover at få et indblik i LCD-bindernes porestruktur, fås fra CAL-forsøget ydermere viden om LCD-bindernes frostmodstand, som har praktisk relevans.

Ved CAL måles den varme der afgives fra en prøve under langsom afkøling - og tilsvarende den varme der tilføres en prøve ved opvarmning - i temperaturområdet ca. $+20^{\circ}\text{C}$ til ca. -60°C . For finporøse helt eller delvist vandfyldte materialer giver CAL-målinger information om porevandets faseomdannelse fra vand til is og omvendt. Frysepunktet er lavere for vand i fine porer end i bulk, hvilket er nærmere behandlet i afsnittet "Faseligevægte for H_2O ". Jo finere porerne er, jo lavere er frysepunktet. Hvis man kender relationen mellem porestørrelse og frysetemperatur samt véd, hvor meget is der dannes i et bestemt, lille temperaturinterval, kan man beregne det til frysetemperaturerne svarende porestørrelsesområde samt den samlede mængde af de pågældende porer. Ismængden i et givent temperaturinterval er udtryk for poremængden. De dannede ismængder bestemmes ud fra den afgivne/tilførte varmemængde. Sammenhørende forsøgsresultater af nominel varmekapacitet, $C_{p,\text{nom}}$ og temperatur optegnes som vist i figur 6.1.1. Det skraverede areal er proportionalt med den dannede ismængde.

Figur 6.1.1. Illustration af den ismængde der er dannet i et givent temperaturinterval. Den dannede ismængde er proportional med varmemængden repræsenteret ved det skraverede areal.



CAL er i projektet anvendt, som man konventionelt anvender CAL til porestrukturanalyser. Dvs. at der er gjort de samme antagelser ved beregningerne. De enkelte antagelser beskrives og vurderes kritisk bl.a. med hensyn til anvendelighed ved analyse af tætte LCD-bindemidler.

Af hensyn til forståelse gennemgås beregningsmetoderne i et vist omfang frem for henvisninger til beregningsmetoder beskrevet tidligere, bl.a. af Fontenay /26/.

6.1.1. Kapillar-frysning.

Kapillært bundet vand i porer kan befinde sig i trækspænding i modsætning til bulk vand, der ikke kan være i træk.

Spændingsforskellen mellem vand og is er relateret til overfladespændingen mellem is og vand, poreradius og kontaktvinkel. Under antagelse af at membranteori kan benyttes ved ligevægtsberegninger mellem is og vand, fås at spændingsforskellen mellem vand og is i

en pore med ligevægt mellem de to faser er: $\Delta p = -\frac{2\gamma_{sl}}{r} \cdot \cos\theta$, hvor γ_{sl} er over-

fladespænding mellem is og vand. Spændingen i isen er større end spændingen i vandet. Konceptet med beregninger baseret på membranteori er diskutabel, når en af faserne er faststof som her. Da følger overfladeformen ikke en jævn kurve iflg. Laplace ligning, og spændingerne i faststoffasen er ikke konstante, hverken i retning eller position. Analyser baseret på energibetragtinger ville være mere logiske. Da man imidlertid når et korrekt resultat med membranteorien, og denne fremgangsmåde oftest er anvendt, er det valgt også her at basere analyserne på membranteori.

Ligevægt mellem et system af is og vand med en spændingsforskel indtræder ved en lavere temperatur end ligevægt mellem is og bulk vand. I afsnittet "Faseligevægte for H_2O " er frysepunktssænkningen beregnet som funktion af poreradius for forskellige systemer. For et system, hvor der ingen trykændring er i vandet, men hvor trykket i isen ændres, er frysepunktssænkningen:

$$\Delta T = -3,92 \cdot 10^{-8} \text{ K} \cdot \text{m} \cdot \frac{1}{r}, \text{ jvnf. formel (23) i afsnittet "Faseligevægte for } H_2O.$$

I et system, hvor spændingsforskellen mellem is og vand skyldes et undertryk i vandet i stedet for et overtryk i isen, ville frysepunktssænkningen være:

$$\Delta T = -3,60 \cdot 10^{-8} \text{ K} \cdot \text{m} \cdot \frac{1}{r}, \text{ jvnf. formel (25) i afsnittet "Faseligevægte for } H_2O.$$

I et system, hvor der ud over is/vand-grænseflader tillige eksisterer en vand/vanddamp-grænseflade, der påvirker ligevægten mellem is og vand gennem at være bestemmende for spændingstilstanden i vandet, er frysepunktssænkningen:

$$\Delta T = -2,83 \cdot 10^{-8} \text{ K} \cdot \text{m} \cdot \frac{1}{r}, \text{ jvnf. formel (27) i afsnittet "Faseligevægte for } H_2O.$$

Det ses, at forskellen mellem frysepunktssænkning i de to tilfælde svarende til formel (23) og (25) er omkring 9 %, hvilket skyldes forskellen i specifikt volumen af vand og is. Afhængig af om frysepunktssænkningen skyldes overtryk i isen eller undertryk i vandet, bliver frysepunktssænkningen 9 % større eller mindre.

I praksis er de absolutte tryk/træk i faserne oftest ikke kendt. F.ex. kan man i et

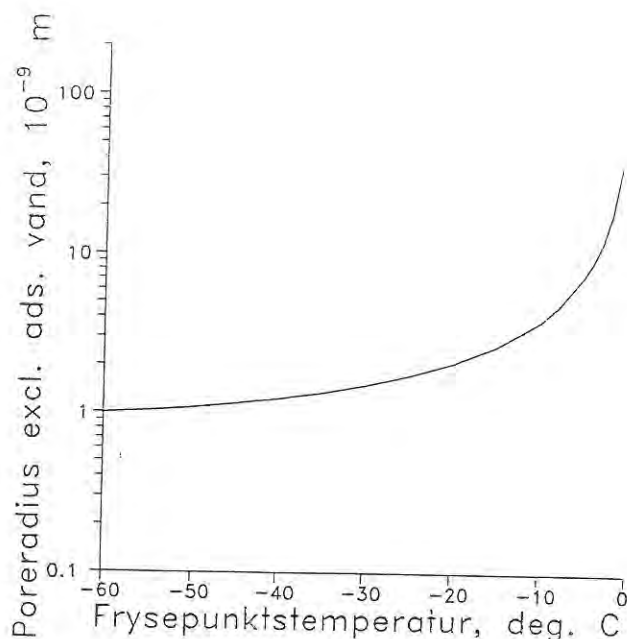
system, hvor vand ikke kan drænes væk ved frysning have en tilstand med vandet under tryk - og med et endnu større tryk i isen.

I de nævnte systemer er relationen mellem frysepunktssænkning og poreradius forenklet, idet der ikke er taget højde for enthalpiens temperaturafhængighed. Ved den følgende omsætning af frysetemperaturer til porestørrelser tages der højde for denne temperaturafhængighed.

Ved CAL-forsøg antages normalt, jvnf. bl.a. Villadsen /32/, at der kun er tale om is/vand-grænseflader, og at trykket i isen er uændret, mens trykket i vandet er mindsket. Det svarer til, at frysepunktssænkningerne beregnes efter formel (25).

Under forudsætning af, at ligevægten styres af et undertryk i væsken, og at kontaktvinklen $\theta = 0$, er sammenhængen mellem poreradius og frysepunktssænkning som illustreret i figur 6.1.2. I figuren er der taget højde for enthalpiens temperaturafhængighed. Ved beregningen er benyttet $\gamma_{sl} = 0,022 \text{ N/m}$, jvnf. Fletcher /25/.

Figur 6.1.2. Sammenhæng mellem frysepunktstemperatur og poreradius excl. evt. adsorberet vand for et poresystem bestående af cirkulær-cylindriske porer. Trykket i isen er uændret 1 atm., mens trykket i vandet er mindsket (til træktilstand). Ved beregning er benyttet $\gamma_{sl} = 0,022 \text{ N/m}$, jvnf. Fletcher /25/ og temperaturafhængig enthalpi iflg. formel (18) i "Faseligevægte for H_2O ."



Materialer med ekstrem fin porestruktur, såsom LCD-materialer med højt cementindhold med en stor volumenandel porer mindre end $0,001 \mu\text{m}$ vil således være termodynamisk stabile overfor frysning af porevand. Dette betyder i praksis, at frostskeer helt undgås - også for vandmættede prøver, hvilket igen betyder at luftindblanding til frostsikring er unødvendig, ulogisk og mere skadeligt end gavnligt, jvnf. Bache /19/.

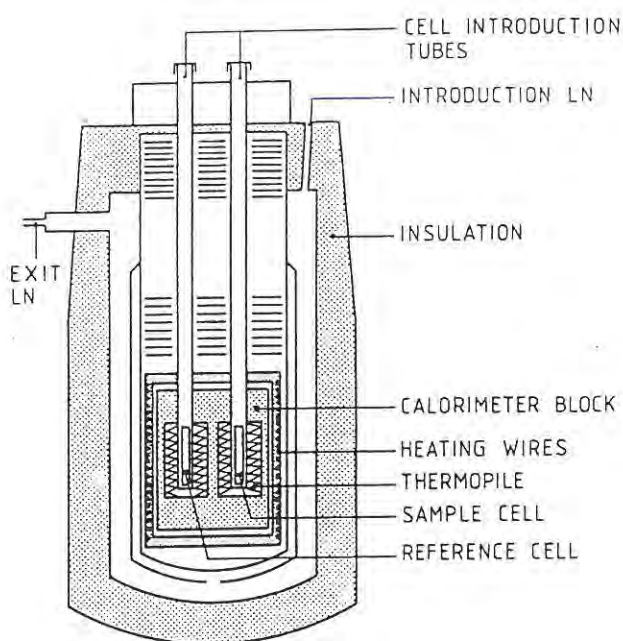
6.1.2. Forsøgsbeskrivelse.

Udstyr.

Til bestemmelse af isdannelse i LCD-prøver ved CAL er benyttet et Lavtemperatur Calvet Mikrokalorimeter (mrk. SETARAM).

Der er foretaget såkaldte scanningsforsøg, dvs. med konstant afkølings-/opvarmningshastighed. Prøverne afkøles fra ca. $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ til ca. $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ med afkølingshastighed $3,6\text{ }^{\circ}\text{C/time}$, og opvarmes derefter til ca. $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ med opvarmningshastigheden $4,2\text{ }^{\circ}\text{C/time}$. Afkølings- og opvarmningshastighederne er valgt i henhold til tidligere erfaringer og traditionel metode, jvnf. bl.a. Fontenay /26/.

CAL indeholder to identiske celler, h.h.v. referencecelle og prøvecelle, hvori prøveemnet placeres. Varmestrømmen fra/til de to celler under h.h.v. afkøling/opvarmning måles. Differensen mellem varmestrøm afgivet fra/tilført til referencecelle og prøvecelle incl. prøveemne kan p.g.a. cellernes identitet tilskrives prøveemnet. I figur 6.1.3 er vist et tværsnit af mikrokalorimeteret. Udstyr og metode er tidligere grundigt beskrevet, bl.a. af Fontenay /26/.



Figur 6.1.3. Lavtemperatur mikrokalorimeter.

Under afkølings- og opvarmningsforsøget opsamles sammenhørende værdier af tid t , temperatur T af prøven og differenspænding E_i (μV) mellem de to termobatterier hørende til hver celle.

Prøver i CAL.

Hærdede LCD-bindere med forskellige bindersammensætninger er analyseret i vandmættet overfladetør tilstand. Dels er der analyseret LCD-bindere i jomfruelig tilstand (dvs. de har ikke været udsat for udtørring) efter h.h.v. 2 mdr.'s og 1 års hærdning i mættet kalkvand ved 20 °C, og dels LCD-bindere, der har været udtørret og genmættet inden analyse i CAL.

Følgende LCD-bindemidler er analyseret i CAL:

Af samtlige bindemiddeltyper med varieret dispergeringsindhold (serie A), med varieret mikrosilikaindhold (serie B) og med varieret cementindhold (serie C) er der analyseret én prøve efter lagring i 2 måneder i mættet kalkvand.

Af samtlige bindemiddeltyper med varieret mikrosilikaindhold (serie B) og med varieret cementindhold (serie C) er der analyseret én prøve efter lagring 1 år i mættet kalkvand.

Af samtlige bindemiddeltyper med varieret mikrosilikaindhold (serie B) og med varieret cementindhold (serie C) er der analyseret én prøve efter lagring 1 år i mættet kalkvand efterfulgt af udtørring/genmætning. Ved udtørring/genmætning er prøverne blevet udtørret ved 50 °C og 11 % RF i 12 dage, herefter genmættet på følgende måde: 4 dage ved atmosfærisk tryk over vand, 6 dage ved vacuum over vand, 6 dage ved atmosfærisk tryk under vand, 20 dage ved vacuum under vand, 1 dags trykvandmætning og herefter i mættet kalkvand ved atmosfærisk tryk indtil CAL-forsøg.

Yderligere beskrivelse af blandingerne findes i kapitel 5, og blanderecepter findes i bilag.

Prøveemnerne er cylindre med diameter 14,5 mm og længde ca. 55 - 65 mm. Prøverne vejes inden CAL-forsøget i vandmættet, overfladetør tilstand, w_{ssd} , og nedsænket i vand, w_{sub} .

Der tilsættes få mg AgI (sølv-iodid) til prøven inden CAL-kørsel, som skal virke som is-kim-danner, og derved hindre underafkøling af vandet på overfladen, der ikke har relevans til kapillarfrysning.

Prøvernes tørre masse bestemmes efter CO₂-fri tørring i vacuum-ovn ved 92 °C og 11 % RF efter CAL-kørsel, hvorefter deres fordampelige vandindhold, w_{es} , bestemmes.

6.1.3. Beregningsprincip.

Varmemængde afgivet/tilført under CAL-kørsel (COOL/HEAT), der alene kan tilskrives prøveemnet i prøvecellen, er en sum af følgende bidrag (jvnf. Fontenay /26/):

- a) Varme hidhørende fra den tørre prøves varmekapacitet
- b) Varmekapacitet af fordampeligt vand og is
- c) Faseomdannelse is/vand
- d) Varmekapacitet fra luft og vanddamp
- e) Varme fra trykændringer i luft og vanddamp
- f) Varme fra kondensation eller adsorption af vanddamp v. afkøling, og fordampning v. opvarmning.

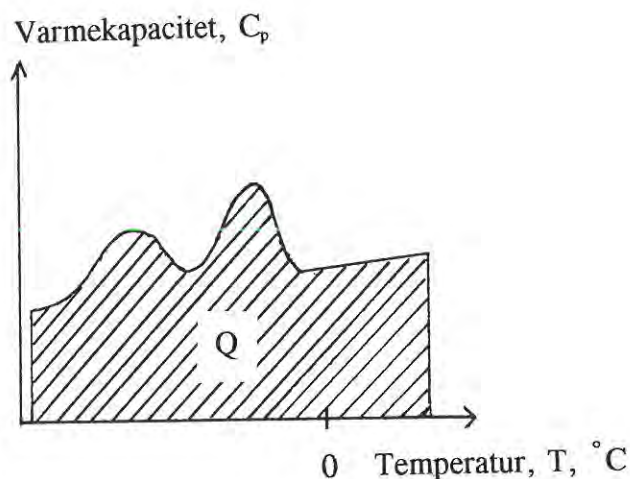
Ved konventionel anvendelse af CAL, ses bort fra bidragene d-f, idet de er negligérbare i forhold til bidragene a-c, jvnf. Fontenay /26/. Samme antagelse er gjort i dette projekt.

Ved CAL-forsøg fås en indikation af mængden af porer af forskellige størrelser ved bestemmelse af mængden af is dannet ved en given temperatur ved afkøling og is smeltet ved opvarmning. Sammenhængen mellem frysepunktssænkning og poreradius udnyttes.

Mængden af is dannet/smeltet er proportional med den varmemængde, der er afgivet/-tilført i forbindelse med fasetransformationen (= bidrag c). Ismængden bestemmes således ved at separere varmebidraget hidhørende fra fasetransformation fra varmebidragene hidhørende fra varmekapacitet af den tørre prøve, det ufrosne vand samt is, idet der ses bort fra bidragene d-f.

Ved optegning af varmekapacitet, C_p , som funktion af temperaturen, T , er arealet under kurven udtryk for den varmemængde, der er afgivet/tilført ved COOL/HEAT-processen. Se figur 6.1.4.

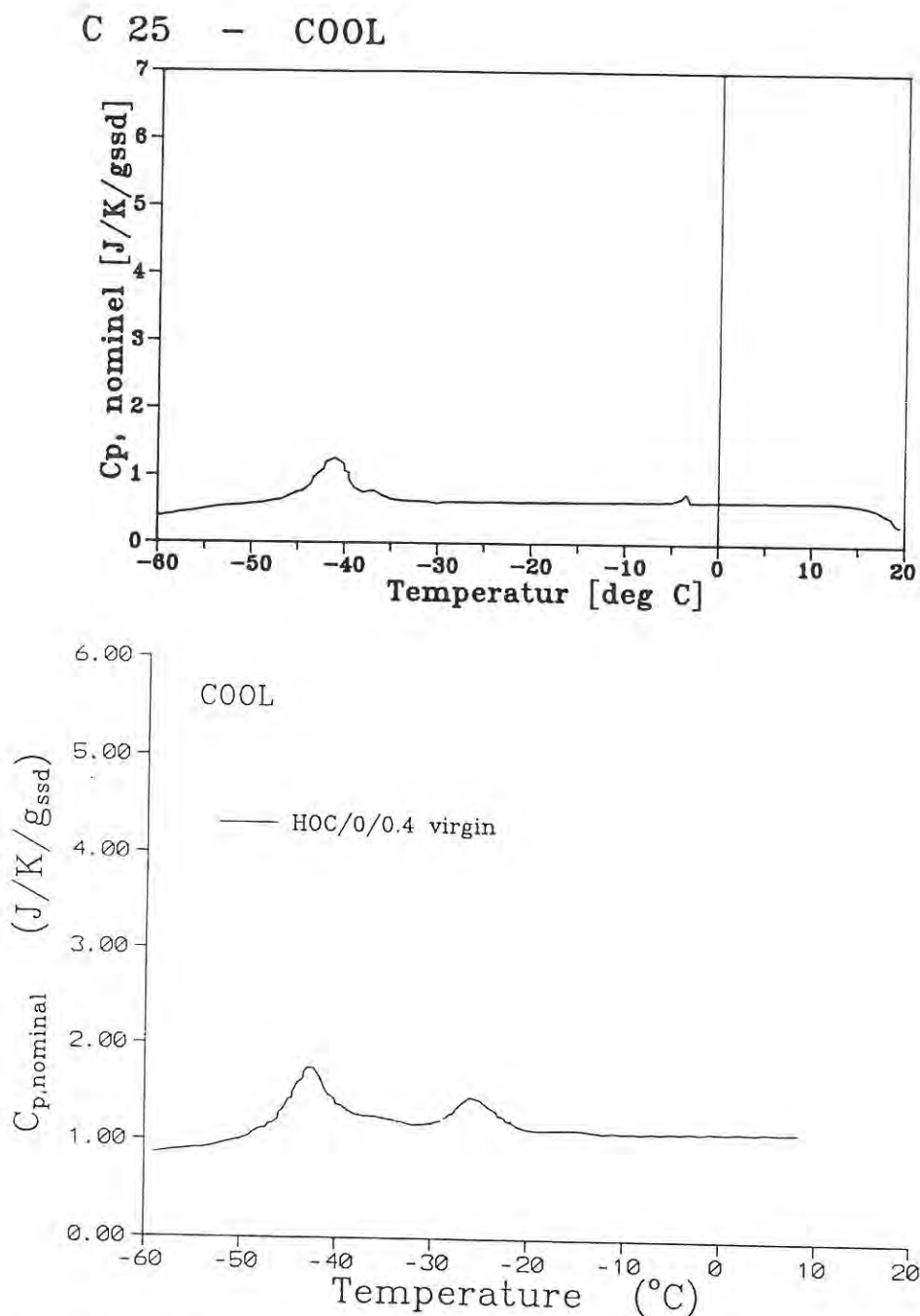
Figur 6.1.4. Varmekapacitet, C_p , som funktion af temperaturen, T målt for bindemiddelprøver under CAL-forsøg. Arealet under kurven svarer til den totale varmemængde, der er afgivet/tilført under afkøling/opvarmning.



Den varmemængde, Q , der er afgivet/tilført under forsøget, beregnes som:

$$Q = \int C_p \cdot dT \quad C_p : \frac{J}{K \cdot g}, \text{ massespecifik varmekapacitet}$$

Kurver fra h.h.v. COOL og HEAT-processen for h.h.v. konventionel cementpasta og en LCD-binder med 25 vol-% cement af cement+flyveaske og 25 vol-% mikrosilika af binderpartiklerne er vist i figur 6.1.5. Der kan ses en væsentlig forskel på de to forskellige materials fryseforløb.



Figur 6.1.5. C_p - T -kurver fra COOL-proces for konventionel cementpasta med $v/c = 0,4$ (efter Villadsen /32/) og LCD-binder (C25, MS25).

Varmekapaciteten, C_p , beregnes ud fra forsøgsmåledata fra CAL (tid t , temperatur T og differenspænding E_i) ud fra kendskab til mikrokolorimetrets følsomhed, S_m (der er et udtryk for forholdet mellem spændingssignal og tilført effekt).

Prøvens varmeudveksling pr. tidsenhed er: $\frac{dq_i}{dt} = \frac{E_i}{S_m} \cdot \frac{1}{m_{ssd}}$

$$C_p = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{\frac{dq_i}{dt} \cdot dt}{dT} = \frac{E_i}{S_m \cdot m_{ssd} \cdot \frac{dT}{dt}}$$

V.h.a. et EDB-program beregnes C_p ud fra CAL-måleresultater. Ligeledes beregnes en nominal værdi af C_p ved anvendelse af en nominal afkølings-/opvarmningshastighed dT/dt , baseret på gennemsnittet for en tidligere række scanningsforsøg.

For at kunne separere faseomdannelsens varmebidrag fra de øvrige varmebidrag, er det nødvendigt at have kendskab til varmekapaciteten af vand, is og den tørre prøve som funktion af temperaturen.

Varmebidraget fra fase transformationen svarer til arealet mellem kurven i C_p -T-diagrammet og en beregnet grundlinie svarende til de øvrige varmebidrag.

Varmekapaciteten af is antages, jvnf. Fontenay /26/, at være 0,5 cal/°C/g ved 0 °C, og at variere konstant med temperaturen. Varmekapaciteten af vand antages ved 0 °C at være 1 cal/°C/g. I figur 6.1.6 ses varmekapaciteten af is som funktion af temperaturen ifølge Fletcher /25/. Varmekapacitet af is, vand og tør, hærdebet cementpasta ses i figur 6.1.7, fra Fontenay /26/.

Figur 6.1.6. Varmekapacitet af is som funktion af temperaturen. Fra Fletcher, /25/.

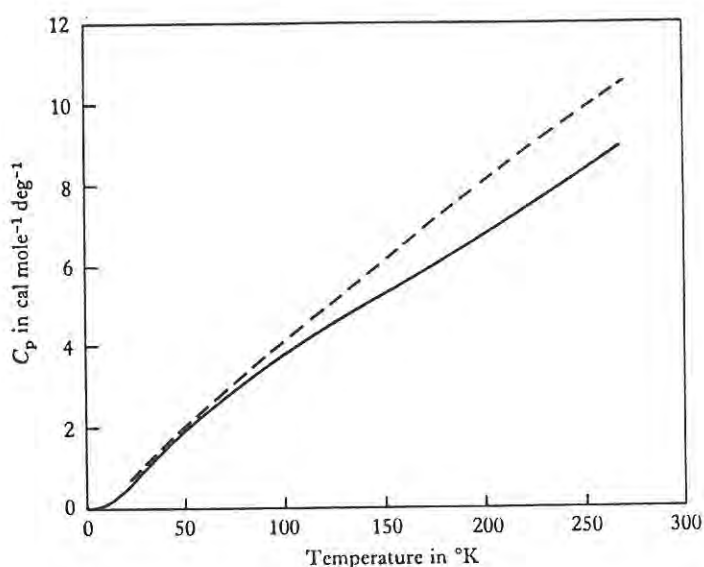
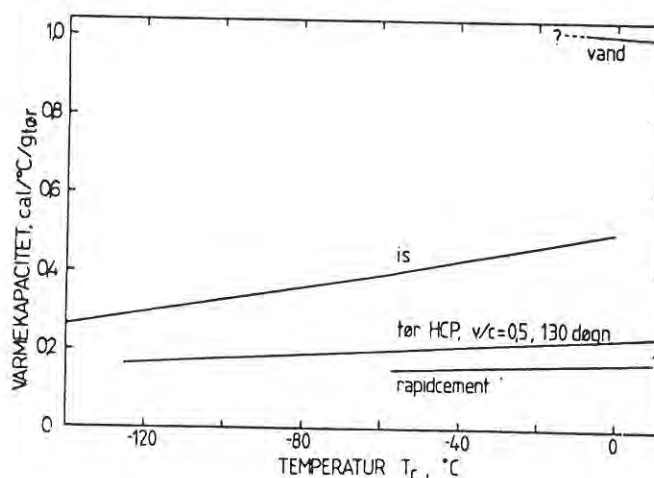


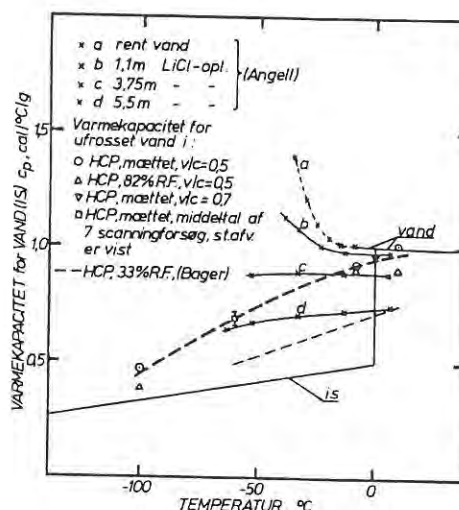
Fig. 6.2. (a) The heat capacity of H₂O ice as determined by Giaque & Stout (1936) and by Flubacher *et al.* (1960), and (broken curve) of D₂O ice as determined by Long & Kemp (1936).

Figur 6.1.7. Varmekapacitet af is, vand og tør, hærdet cementpasta som funktion af temperaturen. Fra Fontenay, /26/.



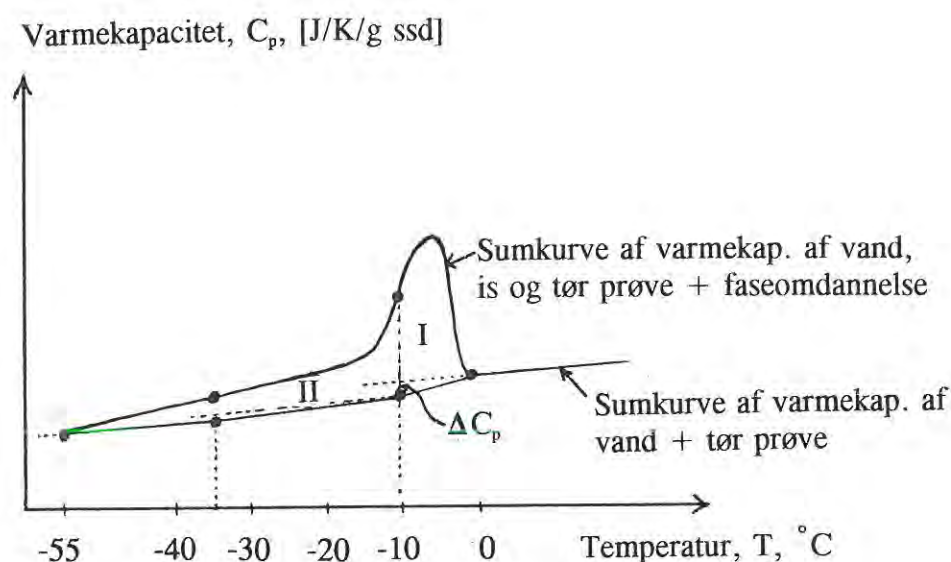
Ifølge Fontenay /26/ er der stærke indicier for, at det ufrosne porevand, der indeholder opløste stoffer, f.ex. salte, har en varmekapacitet, der ligeledes varierer jævnt med temperaturen, se figur 6.1.8.

Figur 6.1.8. Varmekapacitet af porevand. Fra Fontenay, /26/.



Under afkølings-/opvarmningsprocessen ændres mængdeforholdet mellem ufrosset porevand og is, og dermed de tilsvarende bidrag til varmekapacitet. Da isdannelsen ikke sker konstant i hele forløbet er sumkurven af varmekapacitet af is, vand og tør prøve (= grundlinie) ikke en retlinet kurve.

Ved INCREMENT-metoden, som er én af de to konventionelt benyttede beregningsmetoder, tilnærmes kurveforløbet med sammenstykkede, retlinede kurvestykker under antagelse af at isdannelsen i de enkelte temperaturområder sker jævnt. Varmekapacitetsbidraget fra isdannelsen i de enkelte temperaturområder beregnes, ΔC_p , og startgrundlinjen (på basis af varmekapacitet af tør prøve + vand) korrigeres herfor til den endelige estimerede grundlinie.



Figur 6.1.9. Illustration af grundlinie-estimering ved INCREMENT-metoden.

Det antages, jvnf. Fontenay /26/, at isdannelsen under $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ er neglignabel. Den estimerede grundlinie vil således have endepunkt på CAL-kurven ved $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Vandets smeltevarme $H(T)$ afhænger af temperaturen, og varierer således indenfor de enkelte områder, hvor isdannelsen bestemmes. I de enkelte områder anvendes en værdi af $H(T)$ svarende til områdets "tyngdepunktstemperatur".

Smeltevarmen ved en given temperatur bestemmes af:

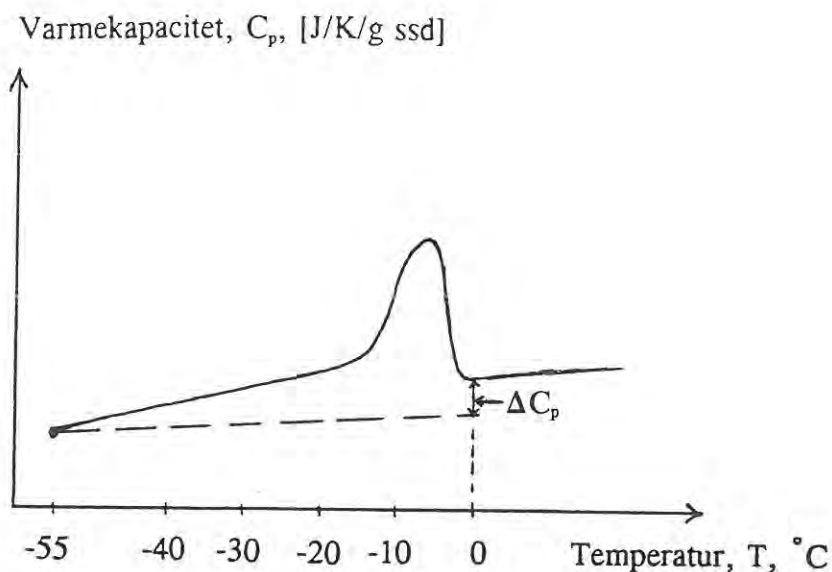
$$\Delta H_f(T) = 334 \text{ J/g} + 2,22 \text{ J/(g}\cdot^{\circ}\text{C)} \cdot T \quad (\text{temperatur i } ^{\circ}\text{C) jvnf. Bager /33/}$$

TOTAL-metoden er en anden metode til ismængdeberegning. Metoden baseres på, at enthalpi er en tilstandsfunktion. Enthalpiændring ved overgang fra én tilstand til en anden

tilstand er uafhængig af måden, hvorpå overgangen sker. Ismængdeberegningen efter totalmetoden foretages ved at antage, at al frysning/smeltning sker ved 0 °C ved 1 atm.

$$W_{is} = \frac{Q}{\Delta H_f(0^\circ\text{C})}$$

$$\Delta C_p = \frac{1}{w_{ssd}} \cdot \frac{Q}{\Delta H_f(0^\circ\text{C})} \cdot 0,5 \text{ cal/(K} \cdot \text{g is)}$$



Figur 6.1.10. Illustration af grundlinie-estimering ved TOTAL-metoden.

6.1.4. Antagelser ved konventionelle CAL-forsøg.

Antagelser, der konventionelt gøres ved ismængdeberegninger ud fra CAL-forsøg, opstilles nedenfor:

- * Ved relationen mellem porestørrelse og frysetemperatur forudsættes udelukkende vand/is-grænseflader med jævn overflade i cylindriske kanaler, og membranteori anvendes. Beregningerne foregår under antagelse af, at trykket i isen er uændret, og at trykket i vandet er mindsket.
- * Varmemængde afgivet/tilført under CAL-kørsel tilskrives alene bidrag fra fa-

setransformation is/vand og bidrag fra varmekapacitet af h.h.v. ufrosset vand, is og tør prøve.

- * Varmekapacitet af is ved 0 °C antages at være 0,5 cal/°C/g, og at aftage jævnt med aftagende temperatur.
- * Varmekapacitet af vand ved 0 °C antages at være 1 cal/°C/g, og at aftage jævnt med aftagende temperatur p.g.a. opløste stoffer i porevæsken.
- * Smeltevarmen $H(T)$ ved temperaturen T beregnes af:
$$\Delta H(T) = 79,73 \text{ cal/g} + 0,53 \text{ cal/(g} \cdot \text{°C)} \cdot T$$
- * Frysning af vand ved temperaturer lavere end -55 °C negligeres.
- * Frysning/smeltning af vand foregår ved 1 atm.

6.1.5. Forsøgsresultater.

Sammenhørende værdier af $C_{p,nom}$ og temperaturen målt ved h.h.v. afkølings- og opvarmningsforsøget (COOL/HEAT) optegnes i figurer for hver blandingsserie.

I figurerne 6.1.11 og 6.1.12 er optegnet varmekapacitetskurver fra COOL- og HEAT-proces for bindemiddelp prøver med varieret indhold af dispergeringsmiddel.

I figurerne 6.1.13 - 6.1.18 er optegnet varmekapacitetskurver fra COOL- og HEAT-proces for bindemiddelp prøver med varieret indhold af mikrosilika i binderpartiklerne. Figurerne 6.1.13 og 6.1.14 refererer til resultater for jomfruelige (dvs. ikke udtørrede) prøver, der har været lagret i mættet kalkvand i 2 måneder. Figurerne 6.1.15 og 6.1.16 refererer til jomfruelige prøver, der har været lagret i mættet kalkvand i 1 år. Endelig refererer figurerne 6.1.17 og 6.1.18 til udtørrede/genmættede prøver, der har været lagret i mættet kalkvand i 1 år, hvorefter de er blevet udtørret og genmættet.

I figurerne 6.1.19 - 6.1.24 er optegnet varmekapacitetskurver fra COOL- og HEAT-proces for bindemiddelp prøver med varieret cementindhold i finpartikeldelen. Figurerne 6.1.19 og 6.1.20 refererer til resultater for jomfruelige prøver, der har været lagret i mættet kalkvand i 2 måneder. Figurerne 6.1.21 og 6.1.22 refererer til jomfruelige prøver, der har været lagret i mættet kalkvand i 1 år. Endelig refererer figurerne 6.1.23 og 6.1.24 til udtørrede/genmættede prøver, der har været lagret i mættet kalkvand i 1 år, hvorefter de er blevet udtørret og genmættet.

I figurerne 6.1.25 og 6.1.26 er der for prøverne med varieret mikrosilikaindhold foretaget sammenligning af afkølingsforløbene mellem jomfruelige prøver, 2 måneder og 1 år gamle prøver (i figur 6.1.25) og mellem jomfruelige prøver, 1 år gamle og udtørrede/genmættede prøver, 1 år gamle (i figur 6.1.26).

I figurerne 6.1.27 og 6.1.28 er der for prøverne med varieret cementindhold foretaget

sammenligning af afkølingsforløbene mellem jomfruelige prøver, 2 måneder og 1 år gamle prøver (i figur 6.1.27) og mellem jomfruelige prøver, 1 år gamle og udtørrede/genmættede prøver, 1 år gamle (i figur 6.1.28).

På baggrund af forsøgsmåledata og varmekapacitetskurver er de dannede ismængder blevet beregnet. Resultaterne fra ismængdeberegningerne er opstillet i skemaerne 6.1.1 - 6.1.7. Ikke alle resultaterne er vist i skemaerne. I bilag er samtlige resultater fra ismængdeberegningerne vist.

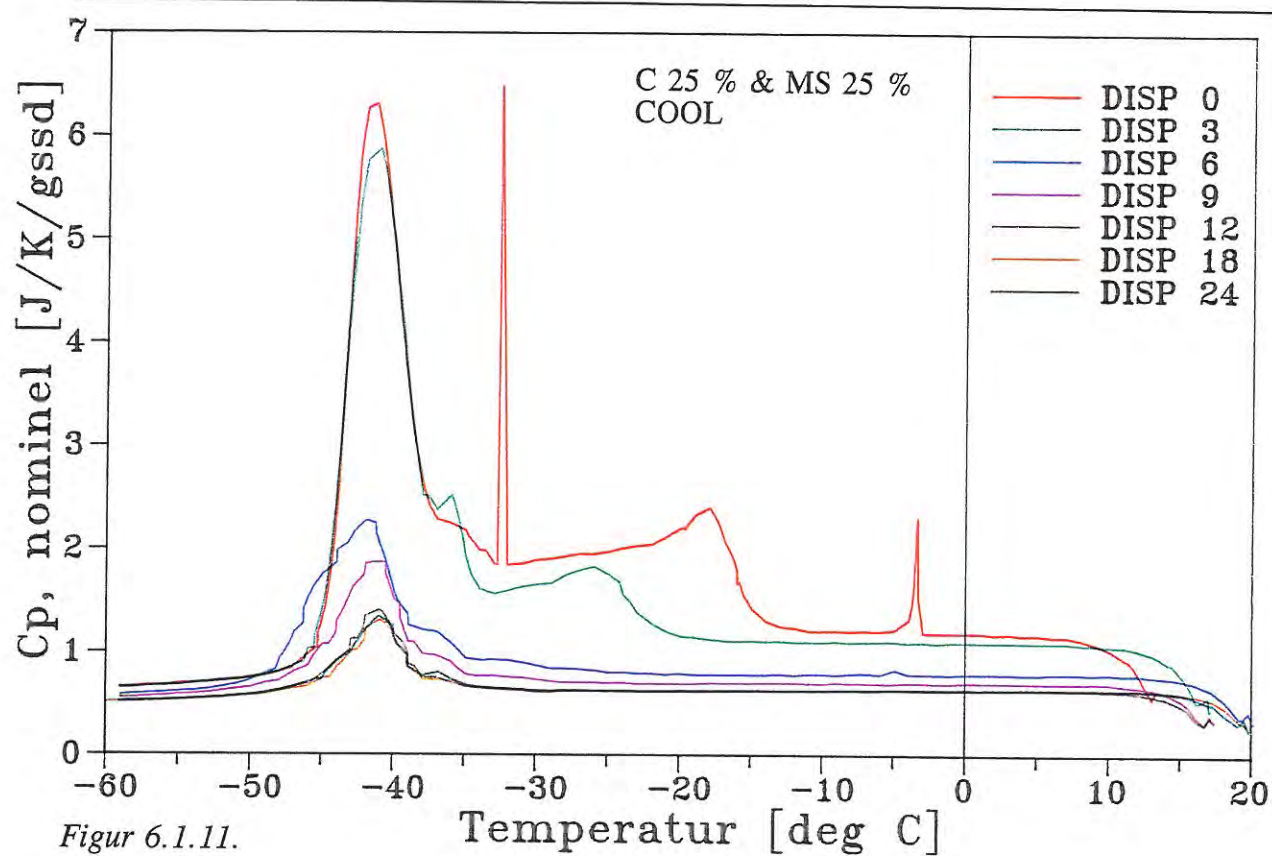
Ved CAL-forsøgene med 2 måneders prøverne og 1 års prøverne har referencecellen h.h.v. indeholdt ca. 11 g calcineret alumina, Al_2O_3 , og været tom. Det bevirker en forskel mellem grundniveauet på CAL-kurverne for 2 måneders prøverne og for 1 års prøverne. Forskellen influerer ikke på ismængdeberegningerne.

Fysiske data for CAL-prøverne, såsom densiteter, fordampeligt vandindhold, beregnet porøsitet og for de udtørrede/genmættede prøver endvidere det vandindhold, de er udtørret til inden genmætning, fremgår af skemaer i bilag.

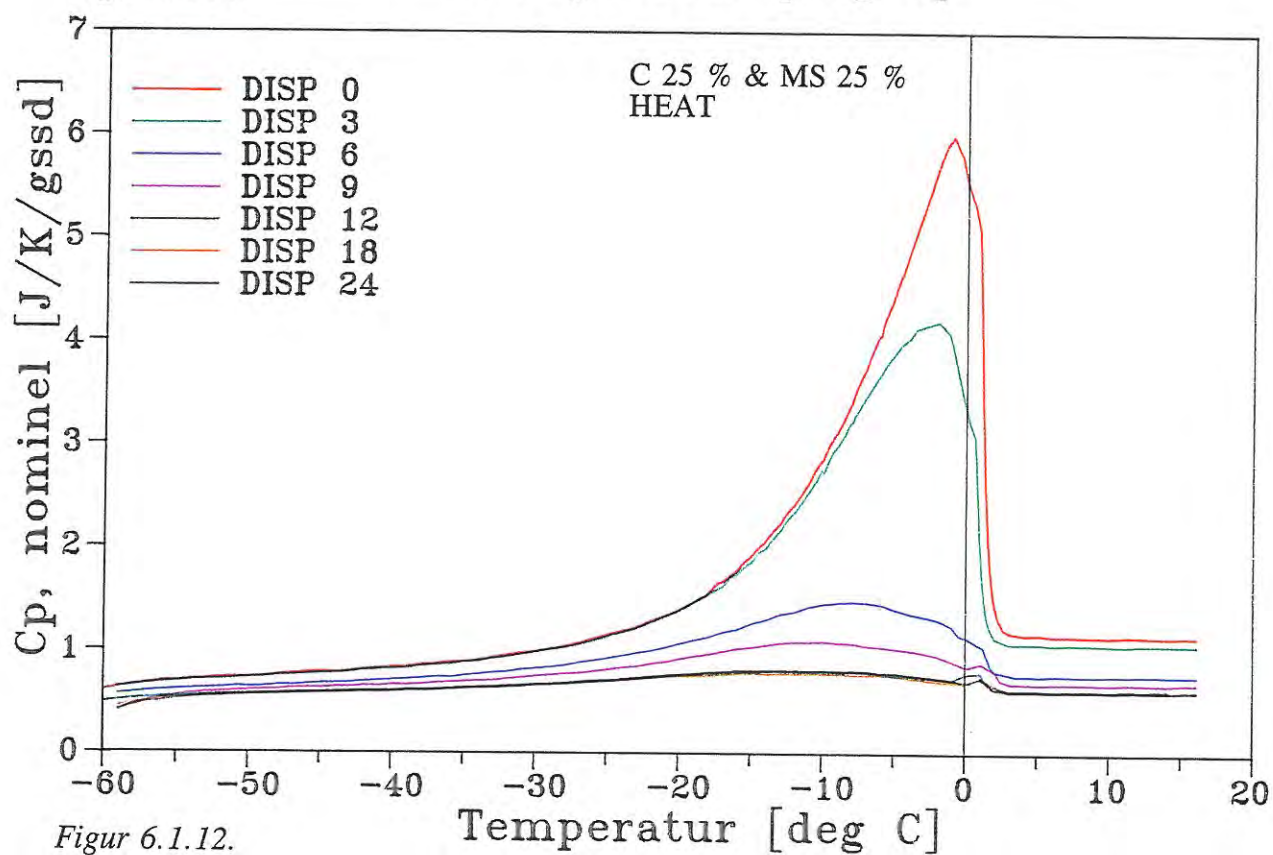
Figurtekst til figurer på følgende side:

Figur 6.1.11. Varmekapacitet, $C_{p,nom}$, som funktion af temperaturen under afkøling (COOL) ved CAL-forsøg for bindemiddelprøver med varieret indhold af dispergeringsmiddel lagret 2 måneder i mættet kalkvand ved ca. 20 °C. Prøverne indeholder 25 vol-% cement af cement + flyveaske og 25 vol-% mikrosilika af binderpartiklerne. Betegnelserne refererer til 0, 3, 6, ..., 24 g dispergeringsmiddel i en referenceblanding med et partikelvolumen på 339 cm³.

Figur 6.1.12. Varmekapacitet, $C_{p,nom}$, som funktion af temperaturen under opvarmning (HEAT) ved CAL-forsøg for bindemiddelprøver med varieret indhold af dispergeringsmiddel lagret 2 måneder i mættet kalkvand ved ca. 20 °C. Prøverne indeholder 25 vol-% cement af cement + flyveaske og 25 vol-% mikrosilika af binderpartiklerne. Betegnelserne refererer til 0, 3, 6, ..., 24 g dispergeringsmiddel i en referenceblanding med et partikelvolumen på 339 cm³.



Figur 6.1.11.

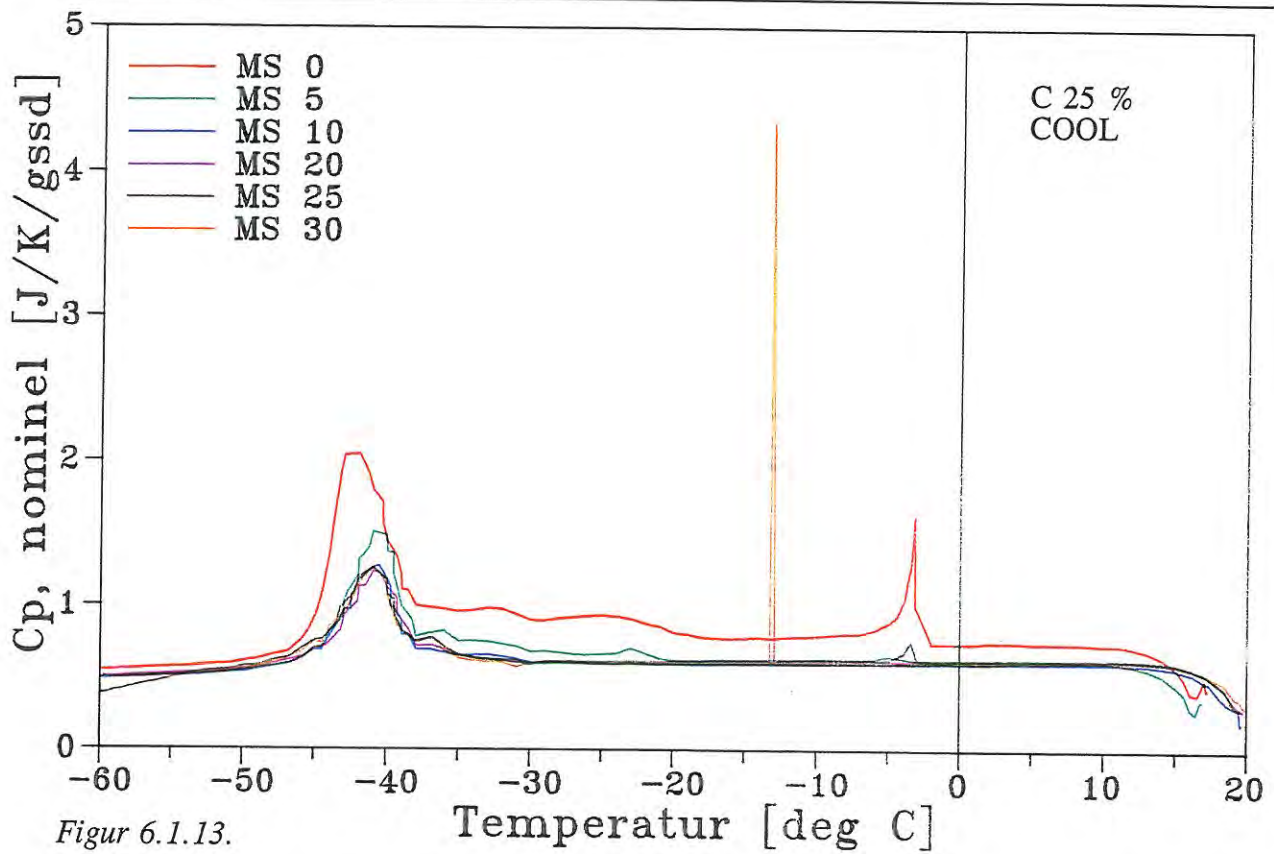


Figur 6.1.12.

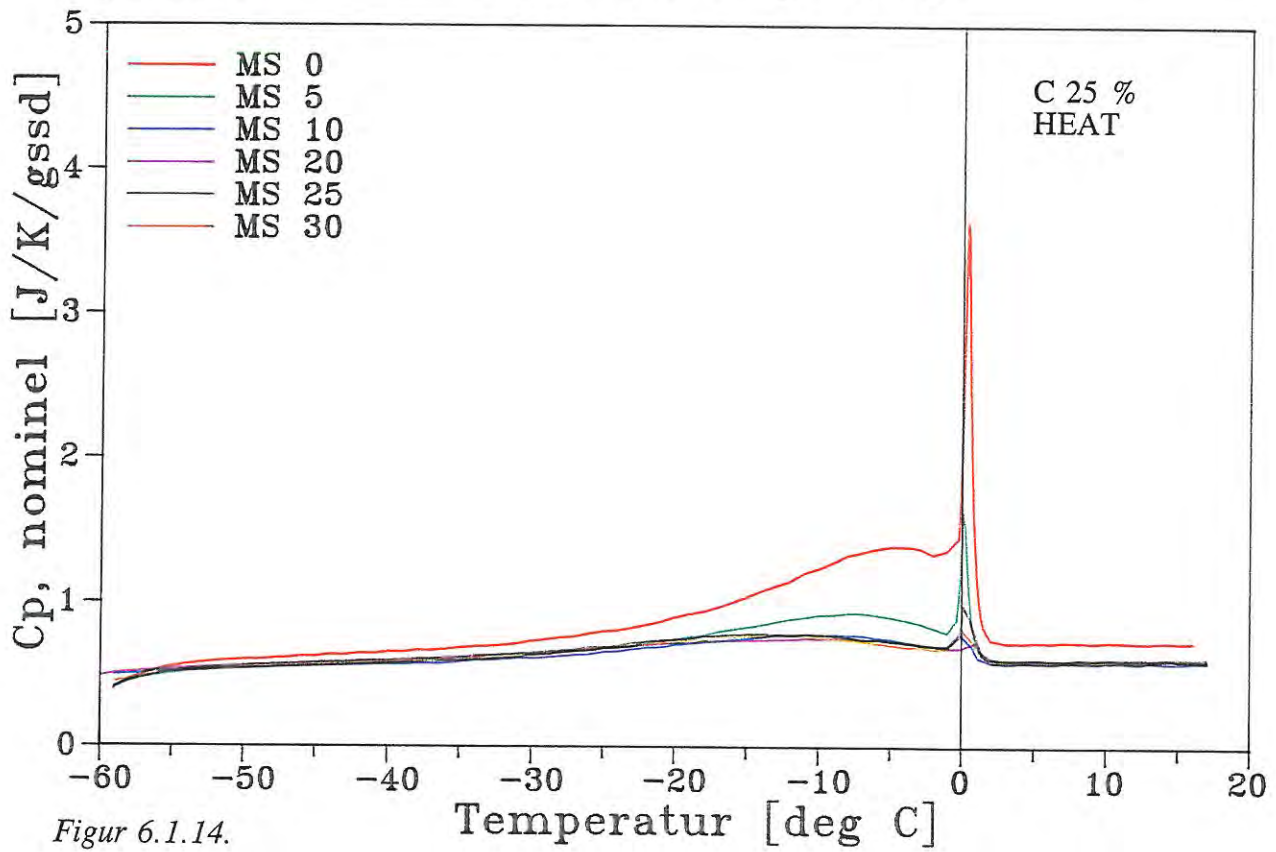
Figurtekst til figurer på følgende side:

Figur 6.1.13. Varmekapacitet, $C_{p,nom}$, som funktion af temperaturen under afkøling (COOL) ved CAL-forsøg for jomfruelige bindemiddelp prøver med varieret indhold af mikrosilika i binderpartiklerne lagret 2 måneder i mættet kalkvand ved ca. 20 °C. Prøverne indeholder 25 vol-% cement af cement + flyveaske. Prøverne er veldispergerede.

Figur 6.1.14. Varmekapacitet, $C_{p,nom}$, som funktion af temperaturen under opvarmning (HEAT) ved CAL-forsøg for jomfruelige bindemiddelp prøver med varieret indhold af mikrosilika i binderpartiklerne lagret 2 måneder i mættet kalkvand ved ca. 20 °C. Prøverne indeholder 25 vol-% cement af cement + flyveaske. Prøverne er veldispergerede.



Figur 6.1.13.

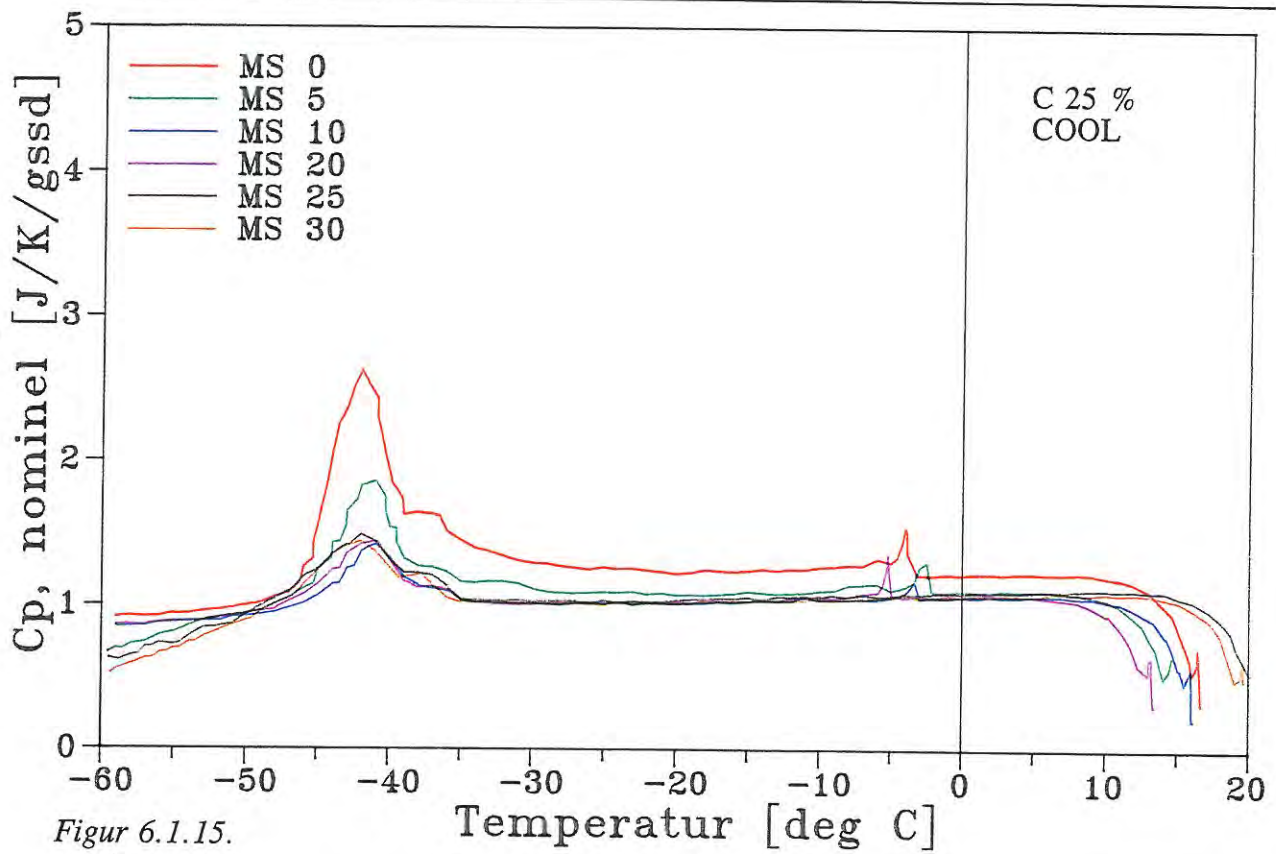


Figur 6.1.14.

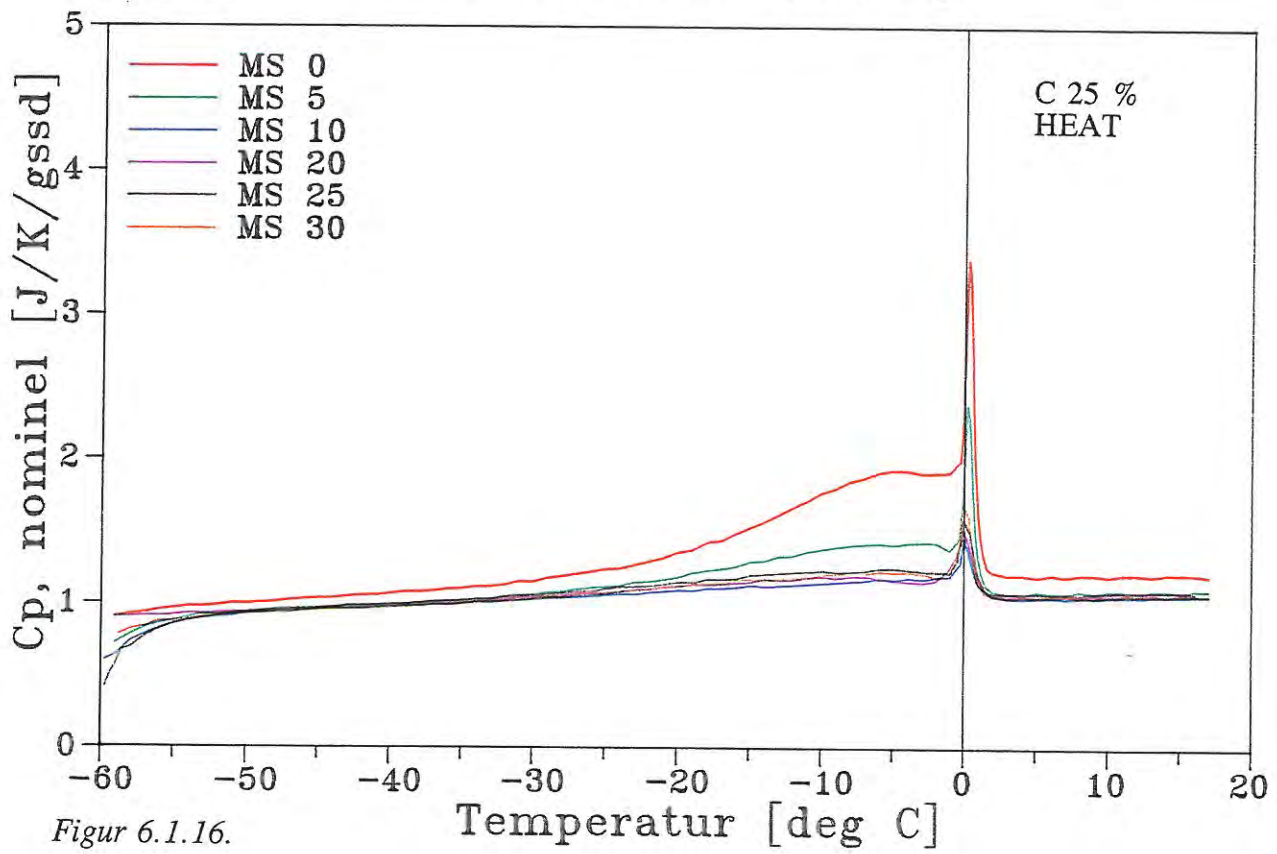
Figurtekst til figurer på følgende side:

Figur 6.1.15. Varmekapacitet, $C_{p,nom}$, som funktion af temperaturen under afkøling (COOL) ved CAL-forsøg for jomfruelige bindemiddelp prøver med varieret indhold af mikrosilika i binderpartiklerne lagret 1 år i mættet kalkvand ved ca. 20 °C. Prøverne indeholder 25 vol-% cement af cement + flyveaske. Prøverne er veldispergerede.

Figur 6.1.16. Varmekapacitet, $C_{p,nom}$, som funktion af temperaturen under opvarmning (HEAT) ved CAL-forsøg for jomfruelige bindemiddelp prøver med varieret indhold af mikrosilika i binderpartiklerne lagret 1 år i mættet kalkvand ved ca. 20 °C. Prøverne indeholder 25 vol-% cement af cement + flyveaske. Prøverne er veldispergerede.



Figur 6.1.15.

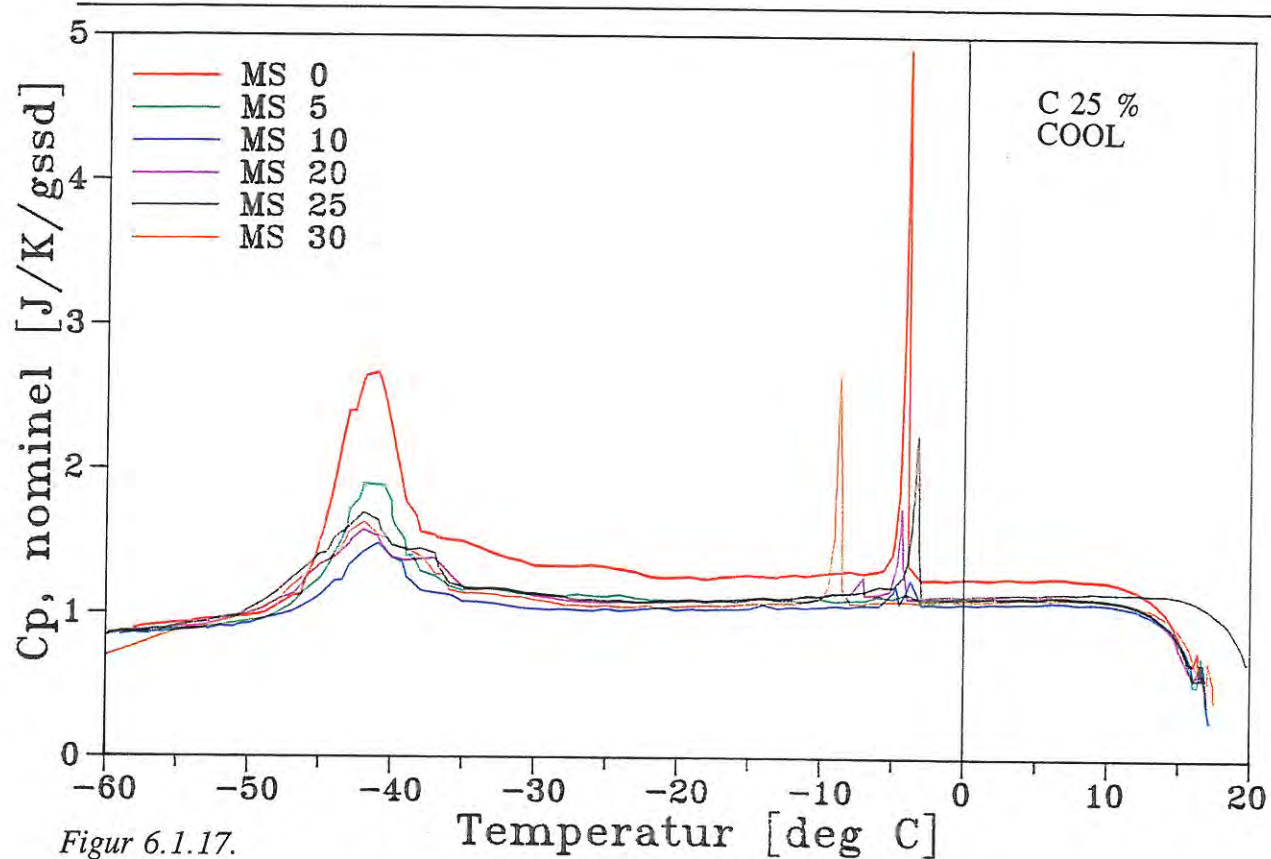


Figur 6.1.16.

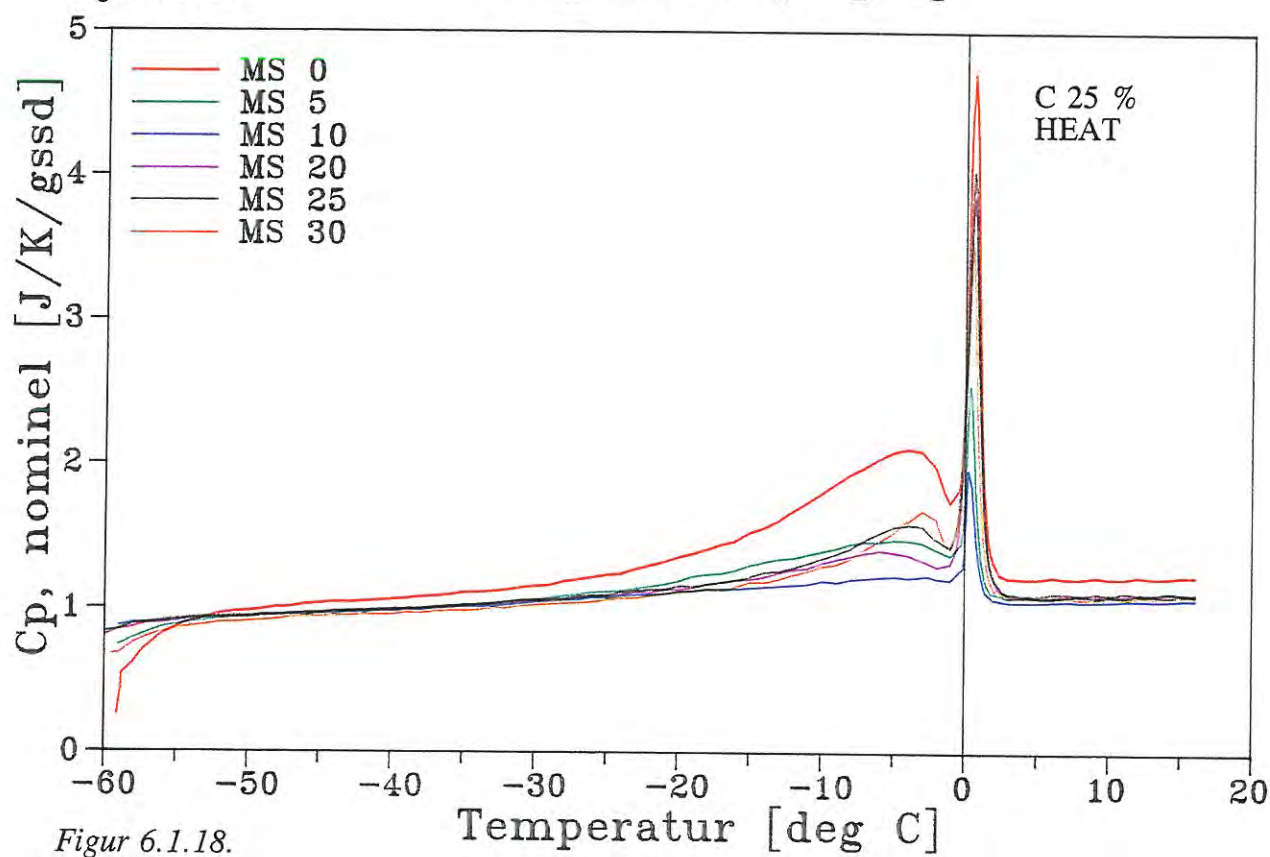
Figurtekst til figurer på følgende side:

Figur 6.1.17. Varmekapacitet, $C_{p,nom}$, som funktion af temperaturen under afkøling (COOL) ved CAL-forsøg for udtørrede/genmættede bindemiddelp prøver med varierende indhold af mikrosilika i binderpartiklerne lagret 1 år i mættet kalkvand ved ca. 20 °C efterfulgt af udtørring ved 50 °C og 11 % RF i 12 dage, herefter genmættet på følgende måde: 4 dage ved atmosfærisk tryk over vand, 6 dage ved vacuum over vand, 6 dage ved atmosfærisk tryk under vand, 20 dage ved vacuum under vand, 1 dag trykvandmætning og herefter i mættet kalkvand ved atmosfærisk tryk indtil CAL-forsøg. Prøverne indeholder 25 vol-% cement af cement + flyveaske. Prøverne er veldispergerede.

Figur 6.1.18. Varmekapacitet, $C_{p,nom}$, som funktion af temperaturen under opvarmning (HEAT) ved CAL-forsøg for udtørrede/genmættede bindemiddelp prøver med varierende indhold af mikrosilika i binderpartiklerne lagret 1 år i mættet kalkvand ved ca. 20 °C efterfulgt af udtørring ved 50 °C og 11 % RF i 12 dage, herefter genmættet på følgende måde: 4 dage ved atmosfærisk tryk over vand, 6 dage ved vacuum over vand, 6 dage ved atmosfærisk tryk under vand, 20 dage ved vacuum under vand, 1 dag trykvandmætning og herefter i mættet kalkvand ved atmosfærisk tryk indtil CAL-forsøg. Prøverne indeholder 25 vol-% cement af cement + flyveaske. Prøverne er veldispergerede.



Figur 6.1.17.

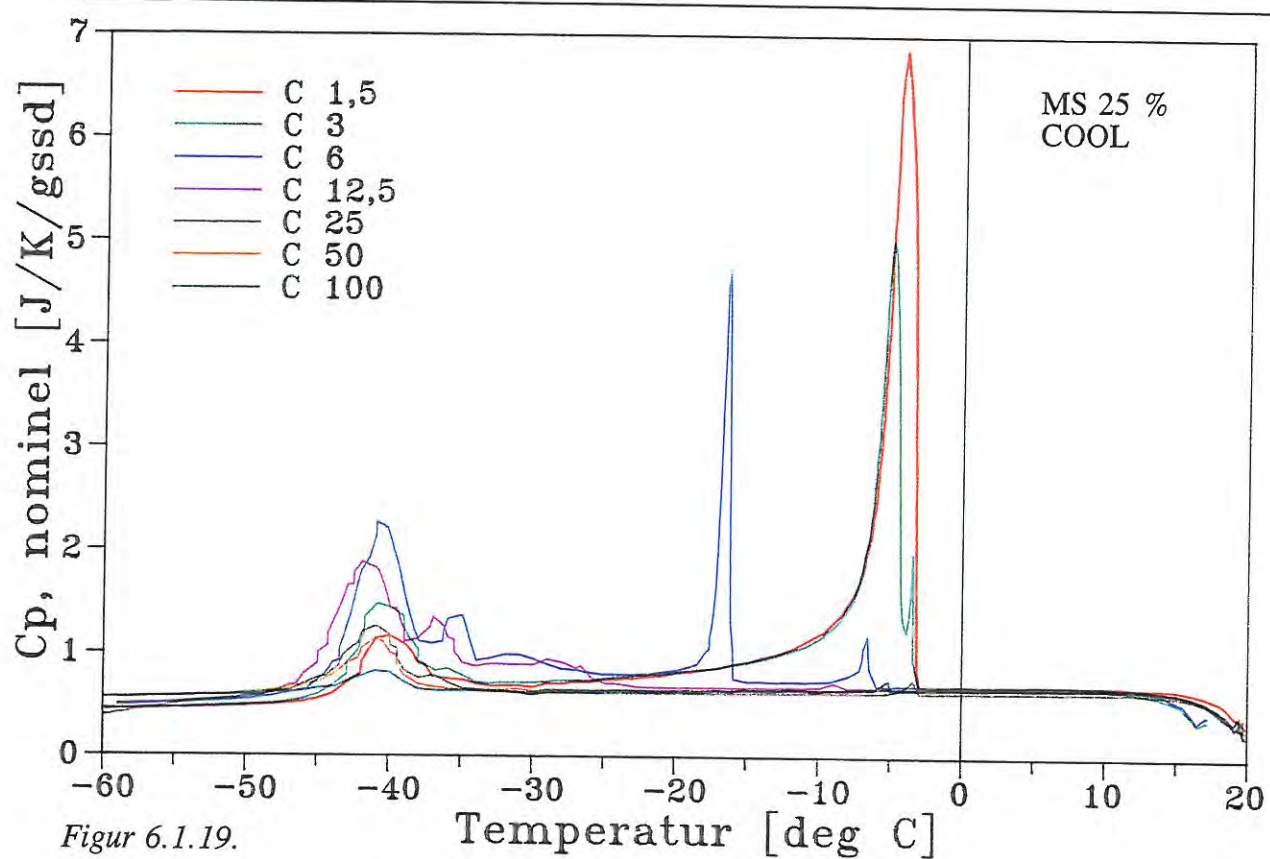


Figur 6.1.18.

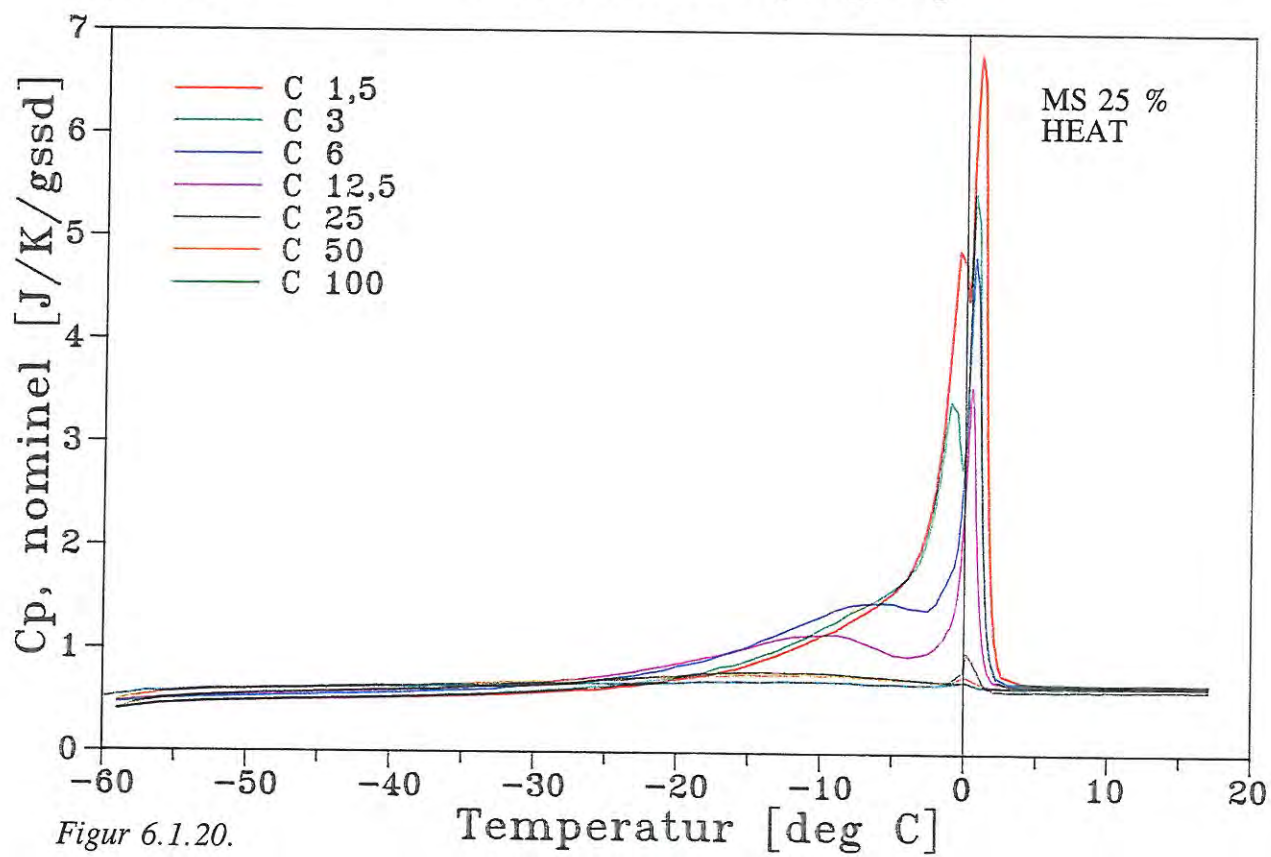
Figurtekst til figurer på følgende side:

Figur 6.1.19. Varmekapacitet, $C_{p,nom}$, som funktion af temperaturen under afkøling (COOL) ved CAL-forsøg for jomfruelige bindemiddelprøver med varieret cementindhold i finpartikeldelen lagret 2 måneder i mættet kalkvand ved ca. 20 °C. Prøverne indeholder 25 vol-% mikrosilika af binderpartiklerne. Prøverne er veldispergerede.

Figur 6.1.20. Varmekapacitet, $C_{p,nom}$, som funktion af temperaturen under opvarmning (HEAT) ved CAL-forsøg for jomfruelige bindemiddelprøver med varieret cementindhold i finpartikeldelen lagret 2 måneder i mættet kalkvand ved ca. 20 °C. Prøverne indeholder 25 vol-% mikrosilika af binderpartiklerne. Prøverne er veldispergerede.



Figur 6.1.19.

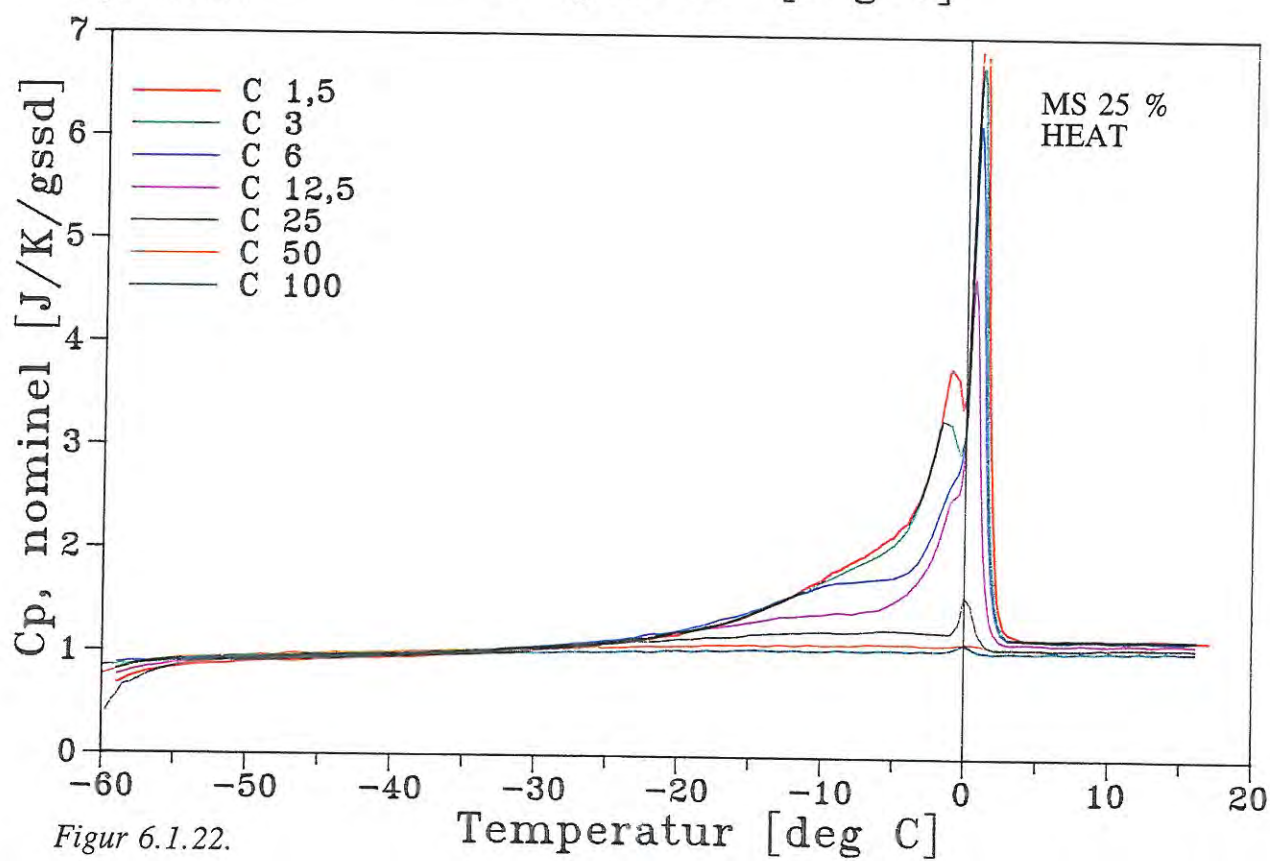
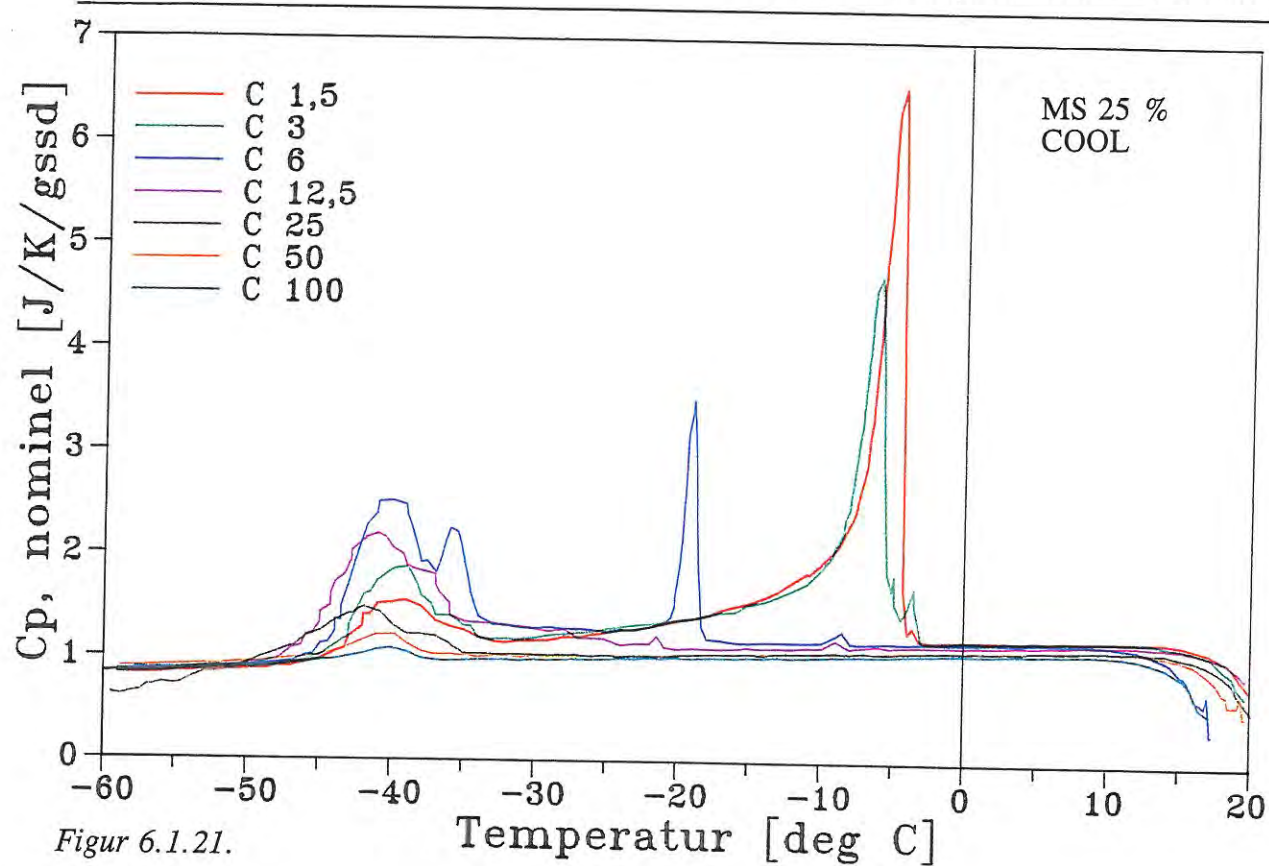


Figur 6.1.20.

Figurtekst til figurer på følgende side:

Figur 6.1.21. Varmekapacitet, $C_{p,nom}$, som funktion af temperaturen under afkøling (COOL) ved CAL-forsøg for jomfruelige bindemiddelpøver med varieret cementindhold i finpartikeldelen lagret 1 år i mættet kalkvand ved ca. 20 °C. Prøverne indeholder 25 vol-% mikrosilika af binderpartiklerne. Prøverne er veldispergerede.

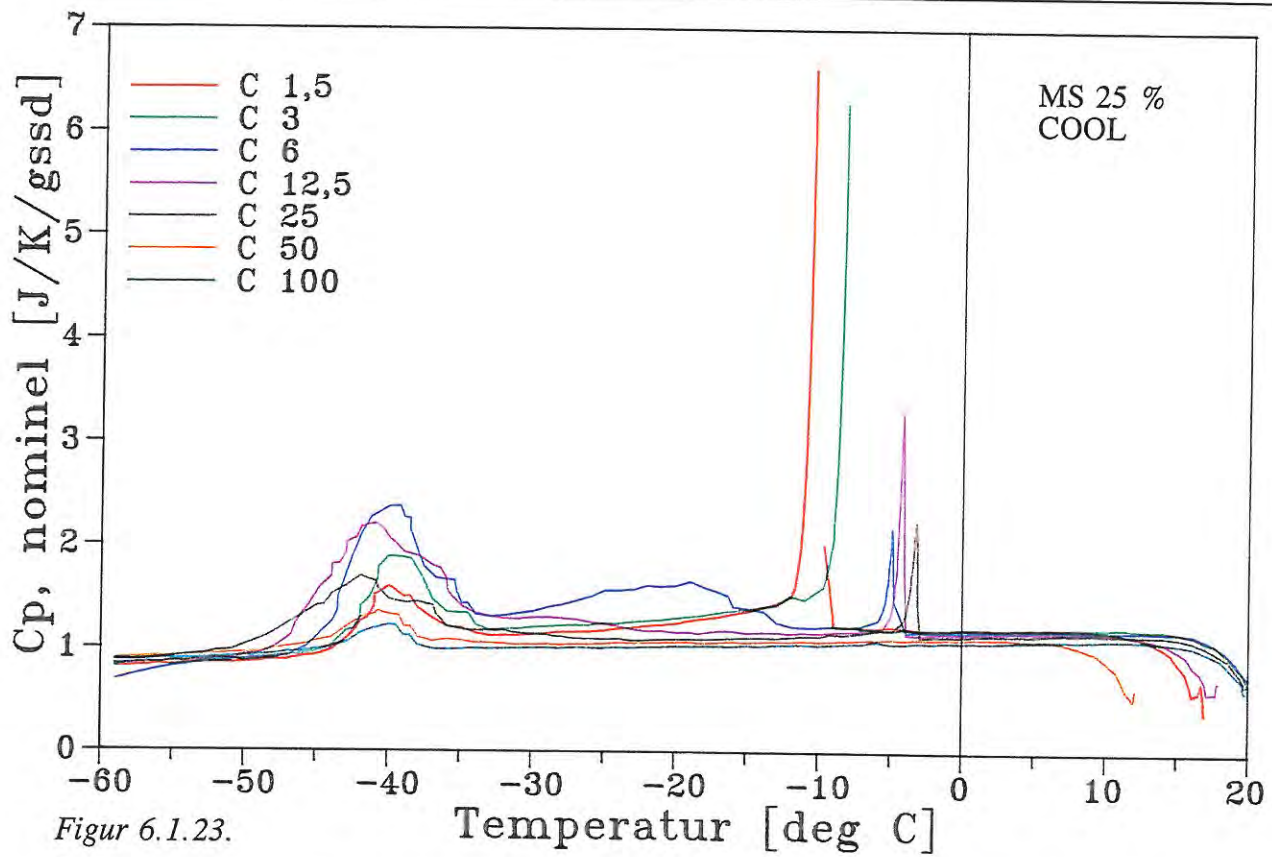
Figur 6.1.22. Varmekapacitet, $C_{p,nom}$, som funktion af temperaturen under opvarmning (HEAT) ved CAL-forsøg for jomfruelige bindemiddelpøver med varieret cementindhold i finpartikeldelen lagret 1 år i mættet kalkvand ved ca. 20 °C. Prøverne indeholder 25 vol-% mikrosilika af binderpartiklerne. Prøverne er veldispergerede.



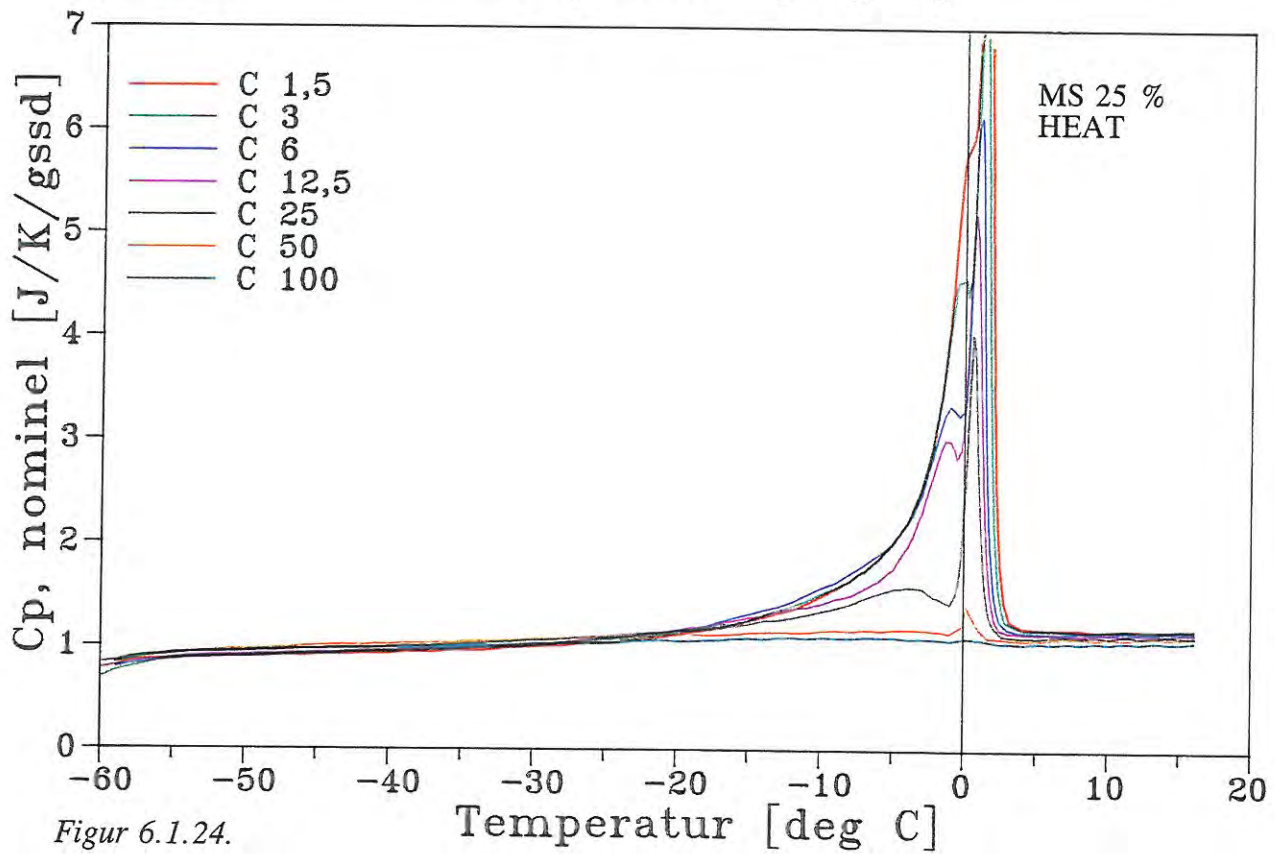
Figurtekst til figurer på følgende side:

Figur 6.1.23. Varmekapacitet, $C_{p,nom}$, som funktion af temperaturen under afkøling (COOL) ved CAL-forsøg for udtørrede/genmættede bindemiddelprøver med varieret cementindhold i finpartikeldelen lagret 1 år i mættet kalkvand ved ca. 20 °C efterfulgt af udtørring ved 50 °C og 11 % RF i 12 dage, herefter genmættet på følgende måde: 4 dage ved atmosfærisk tryk over vand, 6 dage ved vacuum over vand, 6 dage ved atmosfærisk tryk under vand, 20 dage ved vacuum under vand, 1 dag trykvandmætning og herefter i mættet kalkvand ved atmosfærisk tryk indtil CAL-forsøg. Prøverne indeholder 25 vol-% mikrosilika af binderpartiklerne. Prøverne er veldispergerede.

Figur 6.1.24. Varmekapacitet, $C_{p,nom}$, som funktion af temperaturen under opvarmning (HEAT) ved CAL-forsøg for udtørrede/genmættede bindemiddelprøver med varieret cementindhold i finpartikeldelen lagret 1 år i mættet kalkvand ved ca. 20 °C efterfulgt af udtørring ved 50 °C og 11 % RF i 12 dage, herefter genmættet på følgende måde: 4 dage ved atmosfærisk tryk over vand, 6 dage ved vacuum over vand, 6 dage ved atmosfærisk tryk under vand, 20 dage ved vacuum under vand, 1 dag trykvandmætning og herefter i mættet kalkvand ved atmosfærisk tryk indtil CAL-forsøg. Prøverne indeholder 25 vol-% mikrosilika af binderpartiklerne. Prøverne er veldispergerede.



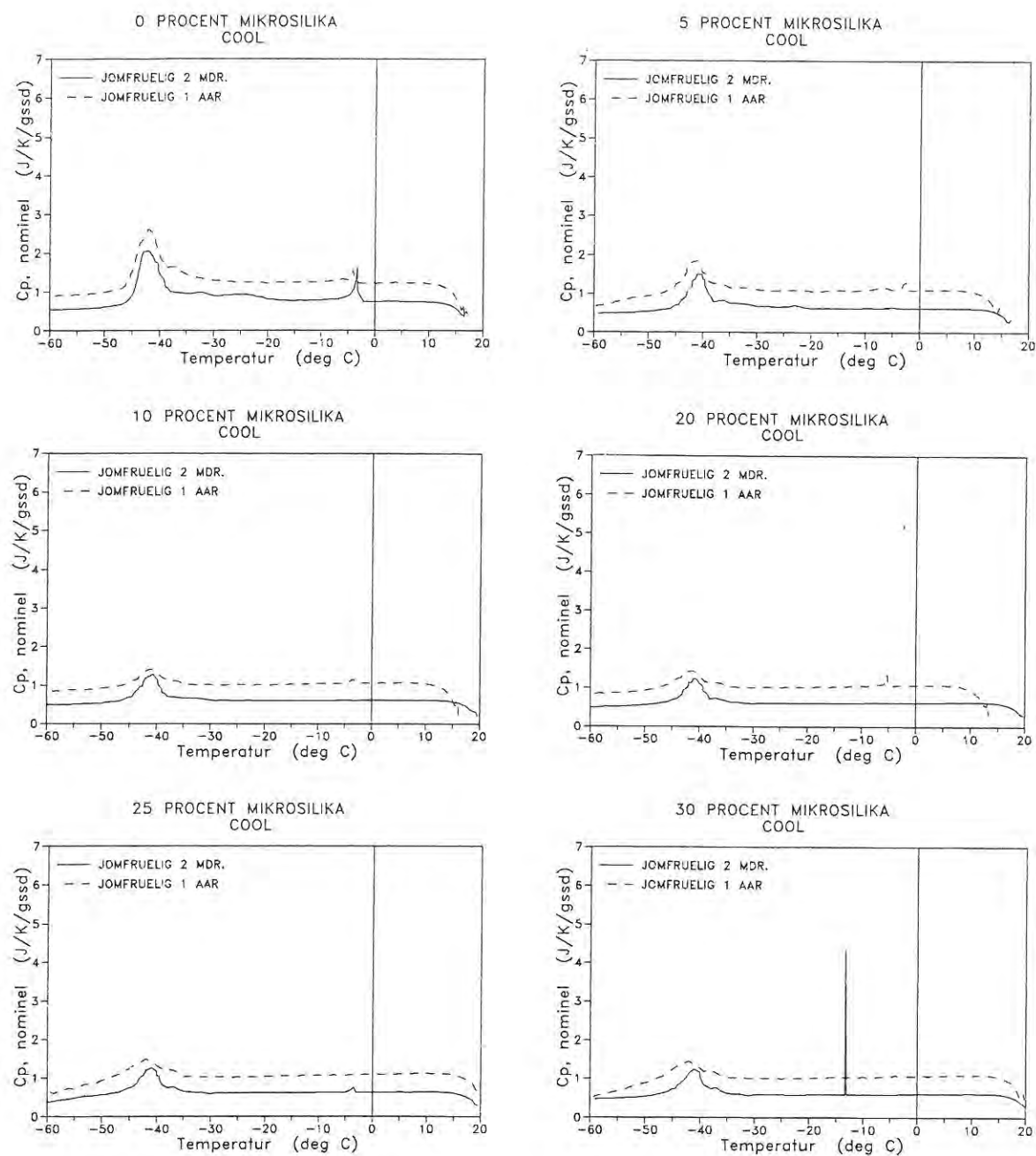
Figur 6.1.23.



Figur 6.1.24.

Figurtekst til figur på følgende side:

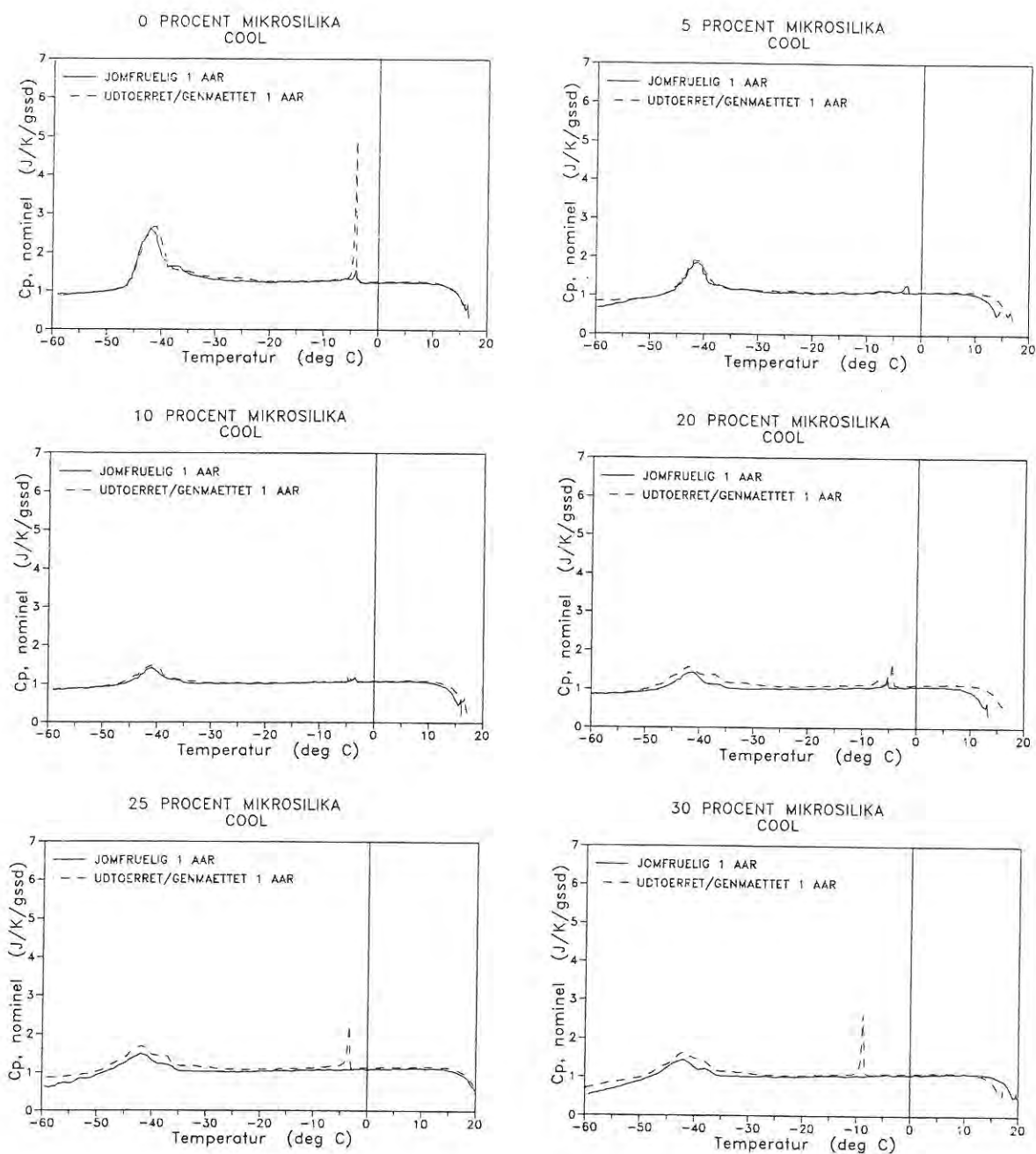
Figur 6.1.25. Sammenlignende CAL-kurver under afkøling (COOL) for jomfruelige prøver med varieret mikrosilikaindhold af binderpartiklerne. Prøverne har været lagret i h.h.v. 2 måneder og 1 år i mættet kalkvand ved ca. 20 °C. Prøverne indeholder 25 vol-% cement af cement + flyveaske. Prøverne er veldispergerede. Forskellen i grundniveau for kurverne for 2 mdr.-prøverne og 1 års-prøverne skyldes, at referencecellen i forsøget med 1 års-prøverne har været tom, og i forsøget med 2 mdr.-prøverne indeholdt den ca. 11 g calcineret alumina, Al_2O_3 .



Figur 6.1.25.

Figurtekst til figur på følgende side:

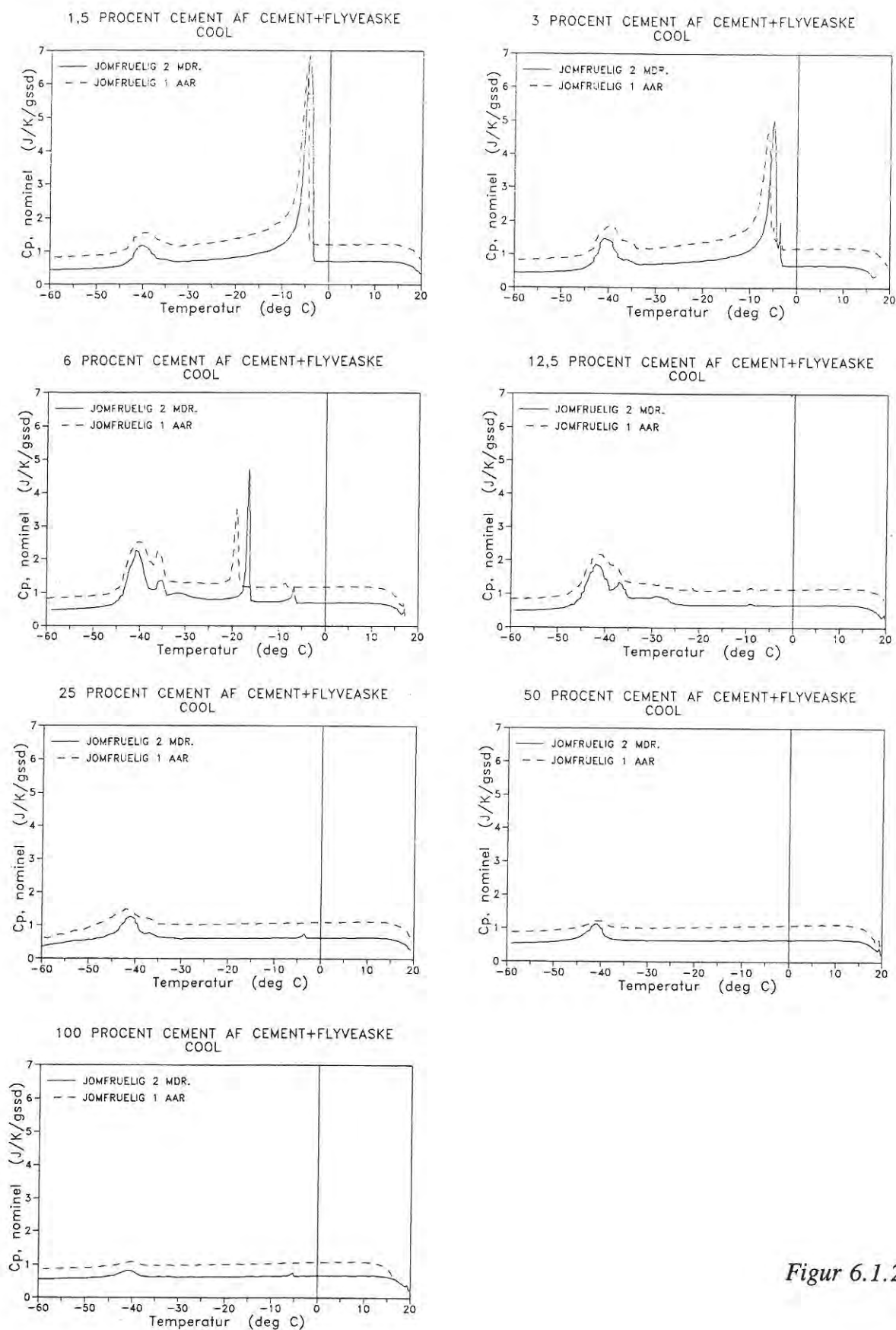
Figur 6.1.26. Sammenlignende CAL-kurver under afkøling (COOL) for jomfruelige og udtørrede/genmættede prøver med varierende mikrosilikaindhold af binderpartiklerne. De jomfruelige prøver har været lagret 1 år i mættet kalkvand ved ca. 20 °C. De udtørrede/genmættede prøver har været lagret i 1 år i mættet kalkvand ved ca. 20 °C, og herefter er de blevet udtørret og genmættet. Prøverne indeholder 25 vol-% cement af cement + flyveaske. Prøverne er veldispergerede.



Figur 6.1.26.

Figurtekst til figur på følgende side:

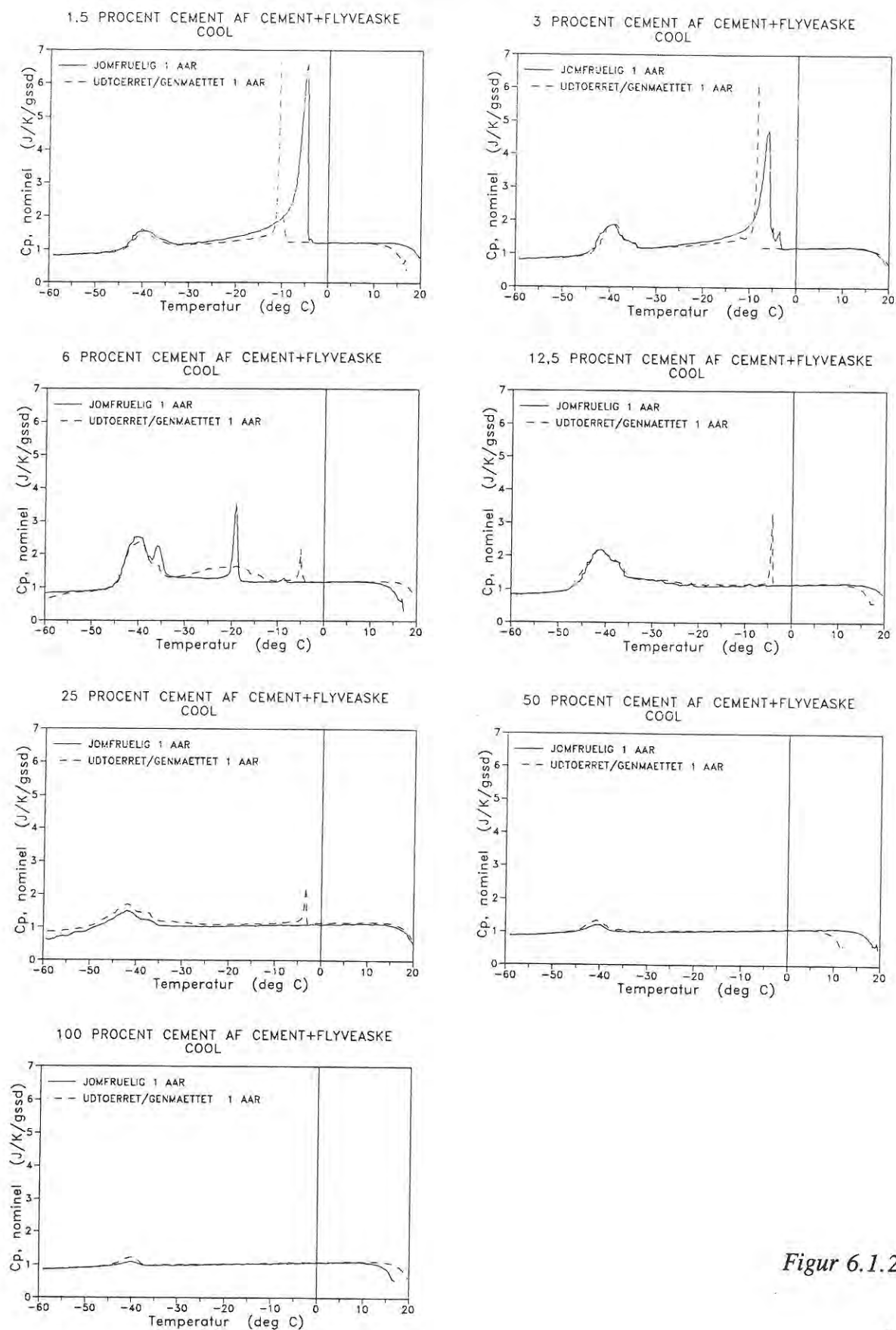
Figur 6.1.27. Sammenlignende CAL-kurver under afkøling (COOL) for jomfruelige prøver med varieret cementindhold i finpartikeldelen. Prøverne har været lagret i h.h.v. 2 måneder og 1 år i mættet kalkvand ved ca. 20 °C. Prøverne indeholder 25 vol-% mikrosilika af binderpartiklerne. Prøverne er veldispergerede. Forskellen i grundniveau for kurverne for 2 mdr.-prøverne og 1 års-prøverne skyldes, at referencecellen i forsøget med 1 års- prøverne har været tom, og i forsøget med 2 mdr.-prøverne indeholdt den ca. 11 g calcineret alumina, Al_2O_3 .



Figur 6.1.27.

Figurtekst til figur på følgende side:

Figur 6.1.28. Sammenlignende CAL-kurver under afkøling (COOL) for jomfruelige og udtørrede/genmættede prøver med varierende cementindhold i finpartikeldelen. De jomfruelige prøver har været lagret 1 år i mættet kalkvand ved ca. 20 °C. De udtørrede/genmættede prøver har været lagret i 1 år i mættet kalkvand ved ca. 20 °C, og herefter er de blevet udtørret og genmættet. Prøverne indeholder 25 vol-% mikrosilika af binderpartiklerne. Prøverne er veldispergerede.



Figur 6.1.28.

BETEGNELSE	PRØVE-EMNE	ISDANNELSE								IKKE FROSSET VAND				
		W _f (-55)				W _f (-35)	W _f (-20)	W _f (-10)	W _f (-10)	W _{nf} (-55)	W _{nf} (-35)	W _{nf} (-20)	W _{nf} (-10)	W _{nf} (-10)
		COOL		HEAT		COOL	COOL	COOL	HEAT	COOL	COOL	COOL	COOL	HEAT
		Tot.	Incr.	Tot.	Incr.									
Disp. 0	#A2-1A	227,5	262,4	223,0	219,4	107,2	23,8	0,5	169,2	115,6	270,8	354,2	377,5	208,8
Disp. 3	#A5-3B	170,8	193,7	171,9	169,8	41,1	0,1	0	116,9	126,3	278,9	319,9	320,0	203,1
Disp. 6	#A7-2B	56,3	53,8	56,7	59,0	2,9	0	0	24,4	108,3	159,2	162,1	162,1	137,7
Disp. 9	#A3-2A	37,2	31,8	37,5	38,2	0,4	0	0	12,0	98,5	129,9	130,3	130,3	118,3
Disp. 12	#A6-3B	19,6	18,7	21,6	22,4	0,4	0	0	6,2	81,6	99,9	100,3	100,3	94,1
Disp. 18	#A4-5A	14,7	16,5	18,9	20,2	0,4	0	0	5,0	83,2	99,3	99,7	99,7	92,7
Disp. 24	#A1-2B	17,8	18,2	19,0	19,0	0,5	0	0	5,9	84,4	102,1	102,6	102,6	96,7

Skema 6.1.1. Isdannelse i bindemiddelprøver med varieret indhold af dispergeringsmiddel. Prøverne indeholder 25 vol-% cement af cement + flyveaske og 25 vol-% mikrosilika af binderpartiklerne. Prøverne har været lagret i mættet kalkvand ved ca. 20 °C i 2 måneder. Alle vand- og ismængder er angivet i mg/g tør prøve.

BETEGNELSE	PRØVE-EMNE	ISDANNELSE								IKKE FROSSET VAND				
		W _f (-55)				W _f (-35)	W _f (-20)	W _f (-10)	W _f (-10)	W _{nf} (-55)	W _{nf} (-35)	W _{nf} (-20)	W _{nf} (-10)	W _{nf} (-10)
		COOL		HEAT		COOL	COOL	COOL	HEAT	COOL	COOL	COOL	COOL	HEAT
		Tot.	Incr.	Tot.	Incr.									
MS 0%	#B1-1A	49,5	57,5	53,5	54,4	20,9	5,6	3,9	30,3	92,5	129,2	144,5	146,2	119,8
MS 5%	#B5-4B	23,7	24,4	28,1	28,9	4,4	0	0	12,2	87,0	107,0	111,4	111,4	99,2
MS 10%	#B2-4A	18,5	14,1	17,0	17,4	0,3	0	0	6,1	78,7	92,5	92,8	92,8	86,7
MS 20%	#B4-5A	15,7	14,5	16,1	17,1	0,4	0	0	5,4	88,4	102,5	102,9	102,9	97,5
MS 25%	#A1-2B	17,8	18,2	19,0	19,0	0,5	0	0	5,9	84,4	102,1	102,6	102,6	96,7
MS 30%	#B3-2A	23,4	16,6	18,6	19,9	0,1	0	0	5,2	84,4	100,9	101,0	101,0	95,8

Skema 6.1.2. Isdannelse i bindemiddelprøver med varieret indhold af mikrosilika af binderpartiklerne. Prøverne er veldispergerede og indeholder 25 vol-% cement af cement + flyveaske. Prøverne har været lagret i mættet kalkvand ved ca. 20 °C i 2 måneder. Alle vand- og ismængder er angivet i mg/g tør prøve.

BETEGNELSE	PRØVE-EMNE	ISDANNELSE								IKKE FROSSET VAND				
		W _f (-55)				W _f (-35)	W _f (-20)	W _f (-10)	W _f (-10)	W _{nf} (-55)	W _{nf} (-35)	W _{nf} (-20)	W _{nf} (-10)	W _{nf} (-10)
		COOL		HEAT		COOL	COOL	COOL	HEAT	COOL	COOL	COOL	COOL	HEAT
		Tot.	Incr.	Tot.	Incr.									
MS 0 %	#B1-5A	52,8	61,5	53,6	53,3	17,3	3,3	1,6	31,5	93,9	138,1	152,1	153,8	123,9
MS 5 %	#B5-4A	34,6	38,1	32,8	33,2	7,8	0,6	0,6	15,7	80,7	111,0	118,2	118,2	103,1
MS 10 %	#B2-2B	12,2	14,3	18,0	18,7	1,0	0,1	0	7,0	89,6	102,9	103,8	103,9	96,9
MS 20 %	#B4-2B	13,3	14,9	14,7	14,8	0	0	0,3	6,8	89,6	104,5	104,5	104,2	97,7
MS 25 %	#C7-5A	39,9	16,2	23,0	23,2	~0	0	0	8,0	82,2	98,4	98,4	98,4	90,4
MS 30 %	#B3-4A	38,0	24,2	19,2	18,9	~0	0	~0	8,5	78,1	102,3	102,3	102,3	93,8

Skema 6.1.3. Isdannelse i bindemiddelprøver med varieret indhold af mikrosilika af binderpartiklerne. Prøverne er veldispergerede og indeholder 25 vol-% cement af cement + flyveaske. Prøverne har været lagret i mættet kalkvand ved ca. 20 °C i 1 år. Alle vand- og ismængder er angivet i mg/g tør prøve.

BETEGNELSE	PRØVE-EMNE	ISDANNELSE								IKKE FROSSET VAND				
		W _f (-55)				W _f (-35)	W _f (-20)	W _f (-10)	W _f (-10)	W _{nf} (-55)	W _{nf} (-35)	W _{nf} (-20)	W _{nf} (-10)	W _{nf} (-10)
		COOL		HEAT		COOL	COOL	COOL	HEAT	COOL	COOL	COOL	COOL	HEAT
		Tot.	Incr.	Tot.	Incr.									
MS 0 %	#B1-6B	59,6	68,8	71,5	71,5	21,1	7,8	5,0	40,8	94,0	141,7	155,0	157,8	122,0
MS 5 %	#B5-5A	30,7	23,2	33,8	34,2	3,2	0	0	17,6	99,2	119,2	122,4	122,4	104,8
MS 10 %	#B2-5B	15,8	18,3	17,7	18,3	2,2	0,3	~0	9,4	85,7	101,8	103,7	104,0	94,6
MS 20 %	#B4-3A	25,6	30,1	30,0	29,5	6,0	1,2	1,0	20,3	87,3	111,4	116,2	116,4	97,1
MS 25 %	#C7-5B	29,1	35,3	33,1	31,8	9,5	2,5	2,3	24,2	84,7	110,5	117,5	117,7	95,8
MS 30 %	#B3-4B	28,0	34,3	34,0	32,4	6,7	2,8	2,0	22,8	76,4	104,0	107,9	108,7	87,9

Skema 6.1.4. Isdannelse i bindemiddelprøver med varieret indhold af mikrosilika af binderpartiklerne. Prøverne er veldispergerede og indeholder 25 vol-% cement af cement + flyveaske. Prøverne har været lagret i mættet kalkvand ved ca. 20 °C i 1 år og er herefter blevet udtørret og genmættet. Alle vand- og ismængder er angivet i mg/g tør prøve.

BETEGNELSE	PRØVE-EMNE	ISDANNELSE								IKKE FROSSET VAND				
		W _f (-55)				W _f (-35)	W _f (-20)	W _f (-10)	W _f (-10)	W _{nf} (-55)	W _{nf} (-35)	W _{nf} (-20)	W _{nf} (-10)	W _{nf} (-10)
		COOL		HEAT		COOL	COOL	COOL	HEAT	COOL	COOL	COOL	COOL	HEAT
		Tot.	Incr.	Tot.	Incr.									
C 1,5%	#C1-5B	85,7	88,3	90,7	87,9	74,1	65,0	55,1	78,3	59,1	73,3	82,4	92,3	69,1
C 3 %	#C6-3A	73,8	79,6	76,8	73,8	55,2	45,4	34,9	60,7	59,8	84,2	94,0	104,5	78,7
C 6 %	#C4-6A	62,5	72,0	65,5	63,5	33,2	15,0	12,9	44,4	59,4	98,2	116,4	118,5	87,0
C 12,5%	#C2-4A	44,5	44,1	46,1	46,2	7,7	0	0	24,3	76,8	113,2	120,9	120,9	96,6
C 25 %	#C7-1B	20,3	24,1	20,9	22,9	3,0	0,2	0	6,2	79,5	100,6	103,4	103,6	97,4
C 50 %	#C5-4B	15,0	10,6	13,0	13,8	0	0	0	3,2	98,2	108,8	108,8	108,8	105,6
C 100 %	#C3-2B	4,7	6,2	5,9	5,8	0	0	0	1,4	89,5	95,7	95,7	95,7	94,3

Skema 6.1.5. Isdannelse i bindemiddelprøver med varieret cementindhold i finpartikelde-
len. Prøverne er veldispergerede og indeholder 25 vol-% mikrosilika af binderpartiklerne.
Prøverne har været lagret i mættet kalkvand ved ca. 20 °C i 2 måneder. Alle vand- og
ismængder er angivet i mg/g tør prøve.

BETEGNELSE	PRØVE-EMNE	ISDANNELSE								IKKE FROSSET VAND				
		W _f (-55)				W _f (-35)	W _f (-20)	W _f (-10)	W _f (-10)	W _{nf} (-55)	W _{nf} (-35)	W _{nf} (-20)	W _{nf} (-10)	W _{nf} (-10)
		COOL		HEAT		COOL	COOL	COOL	HEAT	COOL	COOL	COOL	COOL	HEAT
		Tot.	Incr.	Tot.	Incr.									
C 1,5%	#C1-1A	86,5	89,7	94,0	90,8	70,5	59,8	44,5	75,9	57,1	76,3	87,0	102,3	70,9
C 3 %	#C6-5A	78,0	84,0	80,1	77,0	58,9	47,1	33,1	66,6	54,7	79,8	91,6	105,6	72,1
C 6 %	#C4-4B	67,8	77,9	65,1	61,0	27,3	10,1	0,1	49,5	57,2	107,8	125,0	135,0	85,6
C 12,5%	#C2-2B	47,8	52,0	48,6	45,9	7,3	~0	~0	34,6	64,3	109,0	116,3	116,3	81,7
C 25 %	#C7-5A	39,9	16,2	23,0	23,2	~0	0	0	8,0	82,2	98,4	98,4	98,4	90,4
C 50 %	#C5-5A	7,8	4,1	4,6	2,5	~0	0	0	2,0	97,0	101,1	101,1	101,1	99,1
C 100 %	#C3-3B	5,1	3,1	3,6	3,2	0	0	0	1,6	91,0	94,1	94,1	94,1	92,5

Skema 6.1.6. Isdannelse i bindemiddelprøver med varieret cementindhold i finpartikelde-
len. Prøverne er veldispergerede og indeholder 25 vol-% mikrosilika af binderpartiklerne.
Prøverne har været lagret i mættet kalkvand ved ca. 20 °C i 1 år. Alle vand- og ismæng-
der er angivet i mg/g tør prøve.

BETEGNELSE	PRØVE-EMNE	ISDANNELSE								IKKE FROSSET VAND				
		W _f (-55)				W _f (-35)	W _f (-20)	W _f (-10)	W _f (-10)	W _{nf} (-55)	W _{nf} (-35)	W _{nf} (-20)	W _{nf} (-10)	W _{nf} (-10)
		COOL		HEAT		COOL	COOL	COOL	HEAT	COOL	COOL	COOL	COOL	HEAT
		Tot.	Incr.	Tot.	Incr.									
C 1,5%	#C1-2A	96,8	85,2	94,3	87,1	71,7	70,9	-0	89,0	68,6	82,1	82,9	153,8	64,8
C 3 %	#C6-2A	88,1	92,4	86,0	81,0	70,1	59,6	51,5	75,5	57,6	79,9	90,4	98,5	74,5
C 6 %	#C4-5B	75,6	85,7	72,6	69,5	39,6	14,1	2,8	61,9	54,1	100,2	125,7	137,0	77,9
C 12,5%	#C2-4B	57,4	68,6	57,5	52,4	19,7	5,1	3,4	47,8	60,9	109,8	124,4	126,1	81,7
C 25 %	#C7-5B	29,1	35,3	33,1	31,8	9,5	2,5	2,3	24,2	84,7	110,5	117,5	117,7	95,8
C 50 %	#C5-2A	33,7	2,8	8,6	6,2	0	0	0	3,9	110,4	113,2	113,2	113,2	109,3
C 100 %	#C3-4B	5,1	3,8	6,6	6,1	0	0	0	2,4	97,4	101,2	101,2	101,2	98,8

Skema 6.1.7. Isdannelse i bindemiddelprøver med varieret cementindhold i finpartikeldelen. Prøverne er veldispergerede og indeholder 25 vol-% mikrosilika af binderpartiklerne. Prøverne har været lagret i mættet kalkvand ved ca. 20 °C i 1 år og er herefter blevet udtørret og genmættet. Alle vand- og ismængder er angivet i mg/g tør prøve.

6.1.6. Diskussion af forsøg og antagelser.

Geometri-antagelser:

Ved omsætning af frysepunktssænkninger ved isdannelse til porestørrelse, antages, at porerne er cirkulær-cylindriske. Det er en tilnærmelse. Formentlig er de fleste porer "krøllede" - ind og ud imellem hydratiseringsprodukterne.

Afkølings-/opvarmningshastighed:

I forsøget er benyttet de afkølings-/opvarmningshastigheder under forsøget, som man normalt anvender (h.h.v. 3,6 °C/time og 4,2 °C/time). Fontenay /26/ konkluderer, at varmekapacitetskurvernes form, såvel som beregnede ismængder, i store træk er ens ved afkølingshastigheder op til 3,3 °C/time (3,3 °C/time = normal afkølingshastighed på LBM-udstyr, DTH), mens isdannelseshastighederne ikke er uafhængige af afkølingshastigheden.

Opløste stoffer i porevandet:

Porevandet er ikke rent vand, men vand med opløste stoffer, f.ex. salte. Porevandet har

derfor ikke samme opførsel m.h.t. frysning som rent vand, bl.a. på grund af ændret varmekapacitet. Det tilladelige i at antage, at vandets varmekapacitet ved 0 °C er 1,0 cal/°C/g, og at den aftager jævnt med faldende temperatur, afhænger dermed af porevandets sammensætning.

I LCD-bindere vil porevæsken antageligt have en anden sammensætning end i konventionel cementpasta - dels p.g.a. den ændrede partikelsammensætning (og dermed ændret kemisk sammensætning), dels p.g.a. den høje koncentration af dispergeringsmiddel. Forsøg har vist, at pH-værdien af porevæsken i LCD-bindemidler, hvor en del af cementen er erstattet med flyveaske, er mindre end i f.ex. Densit®-porevæske eller porevæske i konventionel cementpasta. Det betyder, at koncentrationen af opløste hydroxider er mindre, hvilket kan tyde på, at LCD-bindemidlernes porevæske ikke indeholder en større mængde opløste stoffer end konventionel cementpasta.

Udover fejlkonklusioner ved ismængdeberegninger p.g.a. en anden porevæskesammensætning, kan porevæskens sammensætning påvirke frysepunktet. Betydningen af opløste stoffer i porevandet er beskrevet og diskuteret i afsnittet "Faselige vægte for H₂O".

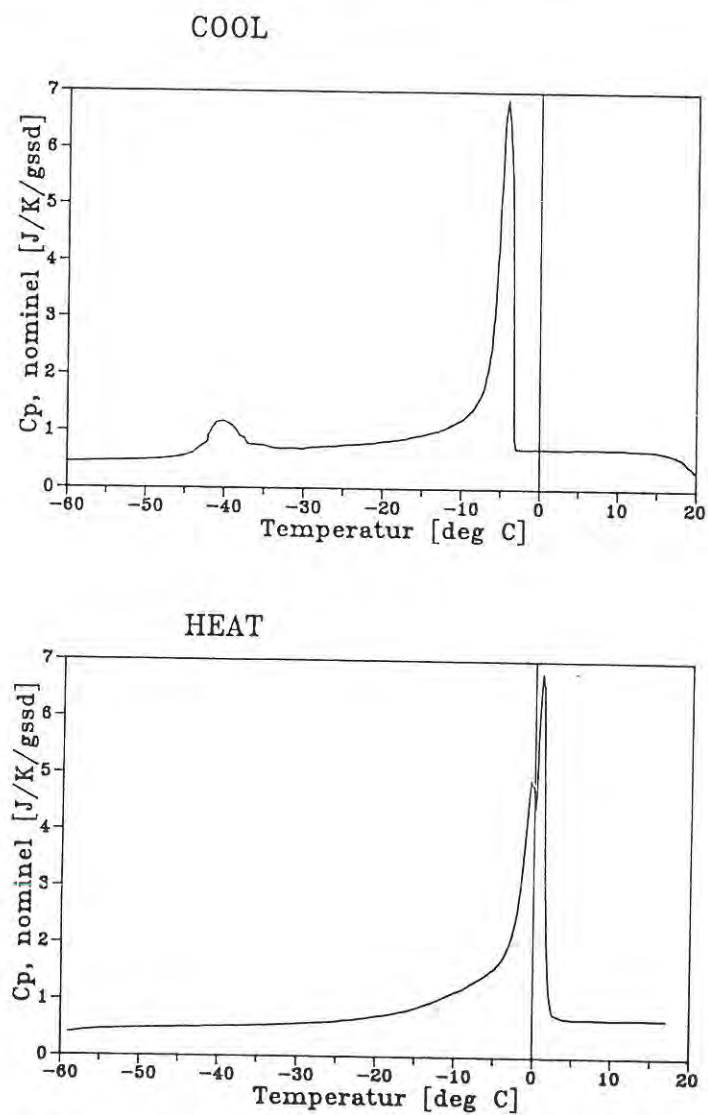
Vandmætningsgrad af prøver:

Transport af vand til erstatning af vand forbrugt til hydratisering foregår vanskeligere i tætte LCD-bindere med finporøs struktur og fine kanaler end i prøveemner med åben struktur og grove kanaler. Risiko for selvudtørring inde i LCD-prøver er derfor større på trods af lagring i vand. Jo mindre tværsnit prøveemnet har, jo mindre er risikoen for selvudtørring.

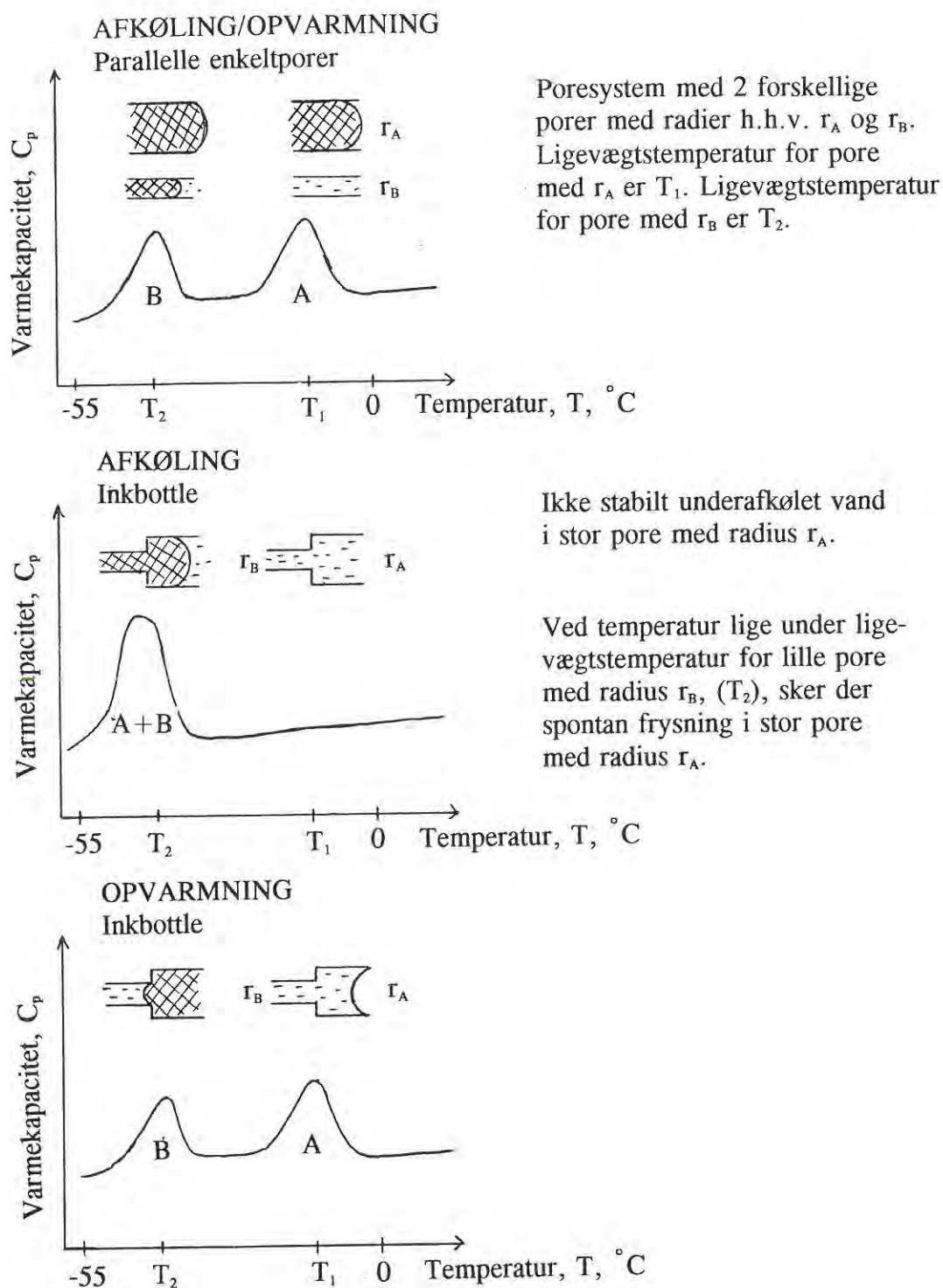
Hysteres:

En ikke-stabil underafkøling, der finder sted over et vist tidsrum, kan brydes af flere årsager. Dels ved at en isfront fra en mindre pore når det underafkølede vand og dels ved en iskimdannelse i vandet. Sandsynligheden for iskimdannelse i ikke-stabilt underafkølet vand afhænger af volumen af det underafkølede vand samt af tiden. Jo mindre volumen er, jo mindre er sandsynligheden for iskimdannelse. Det betyder, at der vanskeligere sker iskimdannelse i de meget små porer af nm-størrelse end i større porer.

En ofte betragtet mekanisme er udbredelse af en isfront, der når det ikke-stabile underafkølede vand, hvorefter der sker spontan frysning. Mekanismen har fået navnet "ink-bottle effekt", og den betragtes i det følgende. Forskellene mellem varmekapacitetskurverne for afkølings- og opvarmningsforsøgene, se figur 6.1.29, tolkes ofte som ink-bottle effekt. Det svarer til, at isdannelsen i nogle store porer styres af isfronten i mindre porer, hvor vandet skal fryse først, før fronten når til de store porer, se figur 6.1.30. Istdannelsen i de store porer, der kun har kontakt til isnetværket via små porer, sker da ved lavere temperaturer end svarende til de store porers størrelse, og vandet befinder sig således i en ikke-stabil underafkølet tilstand. Smeltningen foregår svarende til porernes størrelse, og derved bliver der forskel mellem afkølings- og opvarmningskurver.



Figur 6.1.29. Eksempel på forskel mellem varmekapacitetskurverne for afkølings- og opvarmningsforsøgene.



Figur 6.1.30. Illustration af frysning af vand i porer uden og med "ink-bottle effekt".

Overfladespænding:

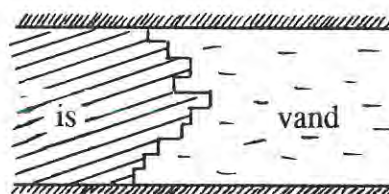
Det antages ved fortolkning af frysepunktssænkninger til porestørrelser, at faseomdannelsen styres af en is-vand-overflade, og at kontaktvinklen $\theta = 0$.

$$\theta = 0 \Rightarrow \gamma_{\text{væg/vand}} - \gamma_{\text{væg/is}} = \gamma_{\text{is/vand}}$$

Overfladespændingerne mellem de enkelte komponenter er bl.a. bestemt af temperaturen, og antagelsen om $\theta = 0$ kan derfor være tvivlsom.

Antagelsen om en krum grænseflade mellem is og vand er tvivlsom, da iskrystaller snarere vil bevirke en kantet grænseflade. Det betyder, at membranteori er mindre velegnet til beregning af ligevægtsforholdene i faserne.

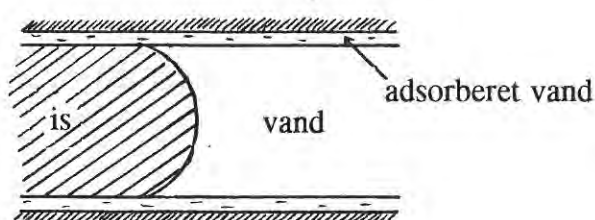
Figur 6.1.31. Illustration af ikke-jævn is/vand-grænsezone.



Ligeledes er antagelsen om en konstant spænding i isen - både med hensyn til position og retning - en grov forenkling.

Tilstedeværelsen af adsorberet vand, kan påvirke grænsefladeforholdene som illustreret i figur 6.1.32.

Figur 6.1.32. Adsorberet vands indflydelse på is-vand-grænsezoner. Det adsorberede vand vil danne en væskefilm mellem is og porevægge, der vil påvirke kontaktvinklen, idet der ikke er kontakt mellem is og porevæg. Herved bliver antagelsen om, at kontaktvinklen $\theta = 0$ mere sandsynlig. CAL-resultater inkluderer ikke en evt. adsorberet væskefilm mellem porevæg og is, og de fundne porestørrelser er dermed ikke korrekte.



Endvidere påvirker adsorberet vand mængden af afgivet/tilført varme ved afkøling/opvarmning, hvis varmekapaciteten af adsorberet vand afviger fra varmekapaciteten af bulk porevand. Herved bliver ved ismængdeberegningerne estimeret en forkert grundlinie, og dermed bestemmes en forkert ismængde.

Antagelser ved ismængdeberegning:

Antagelsen om is' varmekapacitet som jævnt aftagende med aftagende temperatur er i overensstemmelse med Fletcher /25/ i det aktuelle temperaturinterval. Forudsætningen for varmekapaciteten er konstant tryk.

Tilsvarende forudsætning om konstant tryk gælder vedrørende vandets varmekapacitet. Ved ismængdeberegningerne forudsættes, at frysning/smeltning foregår ved 1 atm.

($\Delta H_f(T)$ er bestemt under forudsætning af konstant tryk).

Trykforholdene under CAL-kørsel er svære at forudsige, og dermed kan antagelserne være usikre.

På grund af de meget små isdannelser i mange af de tætte LCD-bindere, bliver den samlede tilførte/afgivne energimængde mindre end for konventionel cementpasta med større isdannelse. En vurdering af tilladeligheden i at negligere øvrige bidrag til varme på nær varmekapacitet af is, vand og tør prøve samt fasetransformationsvarme er foretaget:

I konventionel cementpasta er den samlede energimængde tilført/afgivet ved CAL-kørsel ca. 300 - 600 cal. (iflg. Fontenay /26/). Iflg. Holland /28/ fås for en cementpasta med Rapidcement, v/c = 0,4 uden dispergering: $\approx 30 \text{ cal/g} \approx \text{ca. } 600 \text{ cal pr. prøve}$. For en LCD-binder, C 100 %, lagret 2 mdr. er den totale energimængde tilført/afgivet ved CAL-kørsel ca. $50 \text{ J/g} \approx \text{ca. } 1000 \text{ J pr. prøve} \approx \text{ca. } 240 \text{ cal pr. prøve}$.

Fontenay /26/ angiver mængden af luft+vanddamp (ca. $1\text{-}5 \text{ cm}^3$) til max. 1 % af prøvevægten, og antager dermed, at varmebidrag til varmekapaciteten (bidrag d) er negligérbar. Hvis det antages, at atmosfærisk luft er en ideal gas med varmekapacitet $29 \text{ J/mol/}^\circ\text{C}$, jvnf. Hansen /15/, fås varmemængden for afkøling/opvarmning af 5 cm^3 atmosfærisk luft 80 grader under antagelse af konstant c_p , (molmængden beregnes ud fra $p=1 \text{ atm. ved } 20^\circ\text{C}$) til: $29 \text{ J/mol/}^\circ\text{C} \cdot 0,00021 \text{ mol} \cdot 80^\circ\text{C} = 0,48 \text{ J} \approx 0,12 \text{ cal}$.

Fontenay /26/ angiver varmebidraget fra trykændringer i luft/vanddamp (bidrag e) til $0,1 \mu\text{cal} \approx 0 \text{ cal}$ og til kondensation/fordampning af vanddamp, (bidrag f), til max. $0,05 \text{ cal}$.

Det konkluderes, at det også ved CAL-kørsel af tætte LCD-bindere er tilladeligt at se bort fra bidrag, der ikke vedrører varmekapacitet af is, vand og tør prøve samt fasetransformation.

P.g.a. isens lille andel af varmebidrag i de tætte LCD-bindere i forhold til bidrag fra varmekapaciteterne, bliver usikkerheden ved ismængdeberegning større p.g.a. usikkerhed ved bestemmelse af varmekapacitetsbidragene (grundlinie-fastlæggelse under antagelse af retlinede varmekapacitetsforløb).

I systemer med stor isdannelse får en usikker fastlæggelse af varmekapacitetsbidragene en mindre relativ indflydelse på ismængdeberegningen.

Ubestemtheden på den tilsyneladende varmekapacitet, C_p for kurven afhænger af ubestemtheden på spændingssignalet fra mikrokolorimetret, følsomheden af CAL, temperaturgradienten og massebestemmelsen af prøveemnet.

$$C_p = \frac{E_i}{\frac{dT}{dt} \cdot S_m \cdot m_{ssd}}$$

Fontenay /26/ har ved forsøg fundet en ensidig fejl på op til 25 μV på E_i . (Middelfejl 18 μV med standardafvigelse på 5 μV).

For LCD-bindere er mindste spændingssignal af størrelsesordenen 400 μV . Det betyder en

ubestemthed på E_i på $\frac{\Delta E_i}{E_i} = \frac{25 \mu V}{400 \mu V} = 6,25 \%$. Som ubestemtheder på $\frac{dT}{dt}$ og S_m anvendes værdier angivet af Fontenay /26/, h.h.v. 0,5 % og 0,4 %. Ubestemtheden på massebestemmelse af prøver ≈ 0 . Den totale ubestemthed på prøvens tilsyneladende varmekapacitet (i områder med lille spændingssignal) er da:

$$\frac{\Delta C_p}{C_p} = \sqrt{(0,0625)^2 + (0,005)^2 + (0,004)^2 + 0^2} \approx 6,3 \%$$

Den totale relative ubestemthed ved sammenligning af forskellige CAL-forsøg beregnes ved anvendelse af standardafvigelsen på E_i :

$$\frac{\Delta C_p}{C_p} = \sqrt{\left(\frac{5}{400}\right)^2 + (0,005)^2 + (0,004)^2 + 0^2} \approx 1,4 \%$$

Til absolutte bestemmelser af C_p -værdier og således ismængder er ubestemtheden ikke ubetydelig. Til gengæld er ubestemtheden ved sammenligning af C_p -værdier fra forskellige kørsler af størrelsesordenen 1,4 %.

6.1.7. Diskussion af forsøgsresultater.

Tendenserne fra CAL-forsøgene sammenfattes i følgende punkter, hvorefter resultaterne beskrives yderligere.

- Den dannede ismængde ved CAL-forsøg mindskes med øget indhold af dispergeringsmiddel, indtil dosering for maksimal dispergeringsgrad er nået. Det betyder, at mængden af porer større end ca. 1 nm mindskes med øget dispergeringsgrad.
- Den maksimale frysepunktstemperatur under afkølingsforsøg sænkes med øget indhold af dispergeringsmiddel, indtil dosering for maksimal dispergeringsgrad

er nået. Det betyder, at porestørrelserne mindskes ved øget dispergeringsgrad i bindemidler med 25 vol-% mikrosilika af binderpartiklerne og 25 vol-% cement af cement + flyveaske.

- Den dannede ismængde ved CAL-forsøg mindskes ved tilsætning af mikrosilika til LCD-bindemidler indeholdende 25 vol-% cement af cement + flyveaske. Et mikrosilikaindhold på 10-20 vol-% af binderpartiklerne ser ud til at bevirke mindst isdannelse af de undersøgte blandinger med varieret mikrosilikaindhold - dvs. mindst mængde porer større end ca. 1 nm. I forhold til konventionel cementpasta med $v/c = 0,4$ er ismængden i MS 10 % knap halveret.
- Ved tilsætning af 10-30 vol-% mikrosilika af binderpartiklerne i C 25 %-blandinger sænkes porevandets frysepunktstemperatur ved afkølingsprocessen til $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Den dannede ismængde mindskes med øget cementindhold i finpartikeldelen i LCD-bindemidler med 25 vol-% mikrosilika af binderpartiklerne. C 12,5 % har en isdannelse, og dermed porestruktur, der stort set svarer til isdannelsen i konventionel cementpasta med $v/c = 0,4$. Ved større cementindhold reduceres ismængden i LCD-bindemidlerne væsentligt i forhold til konventionel cementpasta. Således er ismængden i C 100 % ca. $1/8 - 1/6$ af ismængden i konventionel cementpasta, $v/c = 0,4$.
- Den maksimale frysepunktstemperatur under afkøling sænkes med øget indhold af cement i finpartikeldelen. Den maksimale frysepunktstemperatur under afkøling er for C 1,5 % og C 3 % ca. $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$, for C 6 % ca. $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$, for C 12,5 % ca. $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ og for de cementrige LCD-bindemidler ca. $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$. Resultatet med en maksimal frysepunktstemperatur på ca. $-10\text{ }^{\circ}\text{C} - -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ for C 25 % efter 2 måneders lagring, er lidt tvivlsomt.
- Forskelle i isdannelse mellem prøver med varieret mikrosilika, der har været lagret 2 måneder og 1 år, er små.
- C 25 %-prøver med varieret mikrosilikaindhold der har været udtørret/genmættet har lidt større isdannelse end tilsvarende prøver, der har været lagret i mættet kalkvand. Med tilsætning af 10 vol-% mikrosilika ses imidlertid ingen forskel, ligesom MS 5 % ser ud til at være stabil overfor udtørring/genmætning.
- For prøver med 25 vol-% mikrosilika og varieret cementindhold ses for de cementfattige prøver C 1,5 % og C 3 % ikke store ændringer i isdannelse efter 1 års lagring i forhold til efter 2 måneders lagring. For C 6 % sænkes maksimal frysepunktstemperatur til $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. For de cementrige bindemidler ses en halvering af total ismængde efter 1 års lagring i forhold til efter 2 måneders lagring.
- I bindemidler med 25 vol-% mikrosilika og cementindhold mindre end 25 vol-% af cement og flyveaske bevirker en udtørring/genmætning, at der dannes en større ismængde og at maksimal frysepunktstemperatur øges i forhold til jomfruelige prøver. Dvs. der er sket ødelæggelser af porestrukturen. De cement-rige bindemidler, C 50 % og C 100 % får kun en smule forøget

isdannelse ved udtørring/genmætning, og den maksimale frysepunktstemperatur forbliver -35°C .

- P.g.a. de utroligt små mængder dannet is i de tætte LCD-materialer er CAL-forsøgene behæftet med en relativt større usikkerhed end CAL-forsøg med konventionel cementpasta.
- P.g.a. den mere finporøse struktur i de tætte bindemidler må det formodes, at en relativt større mængde adsorberet vand kan påvirke CAL-resultaterne.

Varieret dispergeringsindhold.

Af figurerne 6.1.11 og 6.1.12 og skema 6.1.1 ses det, at et øget indhold af dispergeringsmiddel mindsker den dannede ismængde samtidig med, at frysepunktstemperaturen sænkes. Ved et dispergeringsindhold på 12 g eller mere - svarende til 2,21 vol-% af binderpartiklerne - er der ikke forskel på dannet ismængde og frysepunktstemperatur. Det forklares ved, at blandingerne ikke opnår en forøget dispergeringsgrad og en tættere partikelpakning med et øget indhold af dispergeringsmiddel over 2,21 vol-%. Af isdannelsesforløbet under afkøling ses, at man ved at tilsætte dispergeringsmiddel opnår materialer med langt færre og mindre porer. Af opvarmningskurverne ses det, at smelteforløbet er jævnt i modsætning til afkølingskurverne, hvor isdannelsen er koncentreret i nogle temperaturintervaller. Det tyder således på, at der eksisterer ink-bottles, der medvirker til at frysepunktet sænkes i forhold til ligevægtstemperatur for vandet i nogle af porerne, men at smeltepunktet ikke ændres tilsvarende.

I de veldispergerede bindemidler forbliver vandet på væskeform ned til temperaturer på ca. -35°C - -40°C .

I bindemidlet uden dispergeringsmiddel er den dannede ismængde ved -55°C bestemt ved incrementmetoden for afkølingsprocessen ca. 14-15 gange større end i de veldispergerede bindemidler. Af skemaet med fysiske data for prøverne i bilag ses, at prøven uden dispergeringsmiddel har knap 4 gange så stort indhold af fordampeligt vand som de veldispergerede prøver.

Ved tilsætning af kun 6 g dispergeringsmiddel - svarende til 1,11 vol-% af binderpartiklerne - rykker den maksimale frysepunktstemperatur under afkøling fra -3°C til -23°C (se ismængderesultater i bilag), hvilket svarer til et ryk i poreradius fra ca. 12,2 nm til ca. 1,8 nm som største porestørrelse. Her skal dog endvidere tages højde for ink-bottle-effekt.

Varieret mikrosilikaindhold.

I figur 6.1.13 og 6.1.14 ses CAL-kurver for prøver med varieret mikrosilikaindhold, der har været lagret 2 måneder i mættet kalkvand. Alle prøverne indeholder 25 vol-% cement af cement + flyveaske. Det ses af kurverne samt af skema 6.1.2, at der ikke er stor forskel på isdannelsen i prøverne med forskelligt mikrosilikaindhold. MS 0 % afviger mest fra de øvrige prøver. MS 0 % har den største mængde dannede is, samtidig med at frysepunktet er højest. Ved tilsætning af 5 vol-% mikrosilika af binderpartiklerne sænkes det maksimale frysepunkt drastisk fra ca. -2°C til ca. -20°C , ligesom ismængden ved -55°C mindskes til under halvdelen af ismængden ved -55°C for MS 0 %. I de øvrige

prøver er ismængden ved $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ mindsket yderligere til ca. 25 % af ismængden ved $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ for MS 0 %. Frysepunktet er ligeledes sænket yderligere til ca. $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ i forhold til MS 5 %.

MS 10 %, MS 20 %, MS 25 % og MS 30 % har meget ens isdannelsesforløb. Der er dog en tendens til en smule øget ismængde for MS 25 % og MS 30 % i forhold til de to andre prøver.

Af resultaterne for prøverne med varieret mikrosilikaindhold, der har været lagret 1 år i mættet kalkvand - figurerne 6.1.15 og 6.1.16 samt skema 6.1.3 - ses det, at der tegner sig samme billede af forskellene i isdannelse mellem prøverne indbyrdes som efter 2 måneder. Der er ikke sket store ændringer i porestrukturen for prøverne fra 2 måneder til 1 år. For MS 0 % er noget af ismængden rykket fra høje frysepunktstemperaturer mod lavere frysepunkt, svarende til at porestørrelserne er blevet mindre. Der ses således en lidt mindre ismængde ved $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ og $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$. I MS 0 %-prøven er der ved $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ dannet lidt større ismængde efter 1 år end efter 2 måneder. Størrelsesordenen af forskellen tyder på, at det skyldes usikkerheder. MS 5 % har i hele temperaturintervallet fået en smule større ismængde efter 1 år i forhold til efter 2 måneder. Det tilskrives variation mellem prøverne. MS 10 % og MS 20 % har et næsten uændret isdannelsesforløb. MS 25 % og MS 30 % har fået lidt lavere maksimalt frysepunkt, men der er til gengæld dannet en lidt større ismængde end efter 2 måneder. Den lille øgede ismængde fra 2 måneder til 1 år formodes at skyldes usikkerhed ved målingerne. For både MS 25 % og MS 30 % falder resultatet fra afkølingsprocessen ved $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ bestemt ved totalmetoden meget uden for de øvrige resultater ved $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ for prøverne.

Af resultaterne for prøverne med varieret mikrosilikaindhold, der efter lagring i mættet kalkvand i 1 år er blevet udtørret og genmættet, ses, at stort set samtlige prøver har en større mængde dannet is i forhold til de jomfruelige prøver, der har været lagret i mættet kalkvand i 1 år. Samtidig rykker frysepunktet mod højere maksimal frysepunktstemperatur. MS 5 % er dog en undtagelse. For MS 10 % er der stort set ingen ændring for den udtørrede/genmættede prøve i forhold til den jomfruelige 1 års-prøve. Årsagen til at frysepunktet rykkes mod højere temperaturer skyldes ødelæggelser, f.ex. revner eller sammenfaldet porestruktur ved udtørringen, hvorved der er blevet flere og større porer.

Variert cementindhold.

Af figurerne 6.1.19 og 6.1.20 samt skema 6.1.5 ses resultater fra CAL-forsøg med bindemiddelprøver med varieret cementindhold, der har været lagret i 2 måneder i mættet kalkvand. Det ses, at den totale dannede ismængde mindskes med et øget cementindhold i finpartikeldelen, ligesom frysepunktstemperaturen under afkølingsforsøget sænkes. Alle prøverne med varieret cementindhold indeholder 25 vol-% mikrosilika af binderpartiklerne. Ved at øge cementindholdet fra 1,5 vol-% til 12,5 vol-% cement af cement + flyveaske halveres den samlede ismængde dannet i materialet, og den maksimale frysepunktstemperatur sænkes fra $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ til $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$. Den dannede ismængde ved $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ for C 12,5 % er ca. 45 mg/g tør prøve. Til sammenligning har Villadsen [32] for konventionel cementpasta med hvid cement med v/c = 0,4 lagret ca. ½ år i mættet kalkvand målt en dannet ismængde på 31-47 mg/g tør prøve (afhængig af beregningsmetode) ved $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dannet ismængde samt maksimal frysepunktstemperatur under afkøling for C 12,5 % svarer stort set til værdierne for den konventionelle cementpasta med v/c = 0,4.

I C 25 % er ismængden ved $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ reduceret til ca. halvdelen af ismængden i C

12,5 %. Den maksimale frysepunktstemperatur er målt til $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, dog er en minimal ismængde målt ved $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ - det skyldes antageligt lidt overfladevand uden relation til porestrukturen. Frysepunktstemperaturen $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ formodes at være lidt for høj.

I C 50 %-bindemidlet er ismængden ved $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ reduceret til ca. $1/3$ af ismængden i C 12,5 %, og den maksimale frysepunktstemperatur er sænket til $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$. Samme frysepunktstemperatur ses for C 100 %, hvor ismængden ved $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ er reduceret til ca. $1/8$ - $1/6$ af ismængden i C 12,5 %.

Af figurerne 6.1.21 og 6.1.22 samt skema 6.1.6 fremgår CAL-resultater fra prøver med varieret cementindhold, der har været lagret 1 år i mættet kalkvand. Det skal bemærkes, at resultatet for C 25 % ved $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ bestemt ved totalmetoden under afkølingsprocessen falder uden for de øvrige resultater for C 25 % ved $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Der ses generelt ikke store ændringer fra 2 måneder til 1 år, - specielt ikke for de ekstremt cementfattige blandinger, C 1,5 % og C 3 %. Mængden af dannet is i temperaturintervallet -10 ° - $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ er for C 6 % reduceret væsentligt fra 12,9 til 0,1 mg/g tør. Dvs. at der efter 1 års lagring kun sker minimal frysning ved temperaturer højere end $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ for C 6 %.

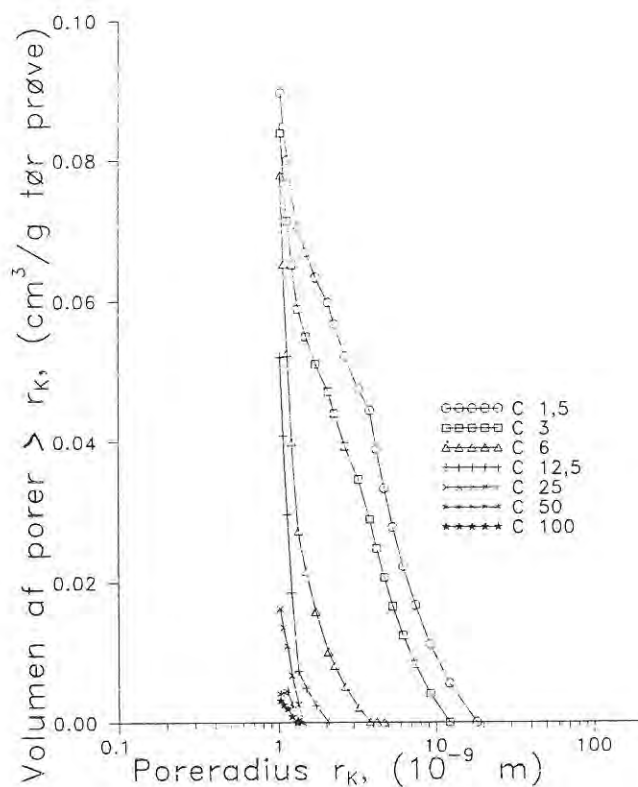
P.g.a. variation mellem resultaterne bestemt ved forskellige beregningsmetoder er det svært på baggrund af resultaterne at vurdere, om der er sket ændringer for C 12,5 % - ismængderne efter 2 måneder og 1 år er stort set de samme.

For C 25 % er den maksimale frysepunktstemperatur sænket til $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$, men der dannes stort set de samme ismængder.

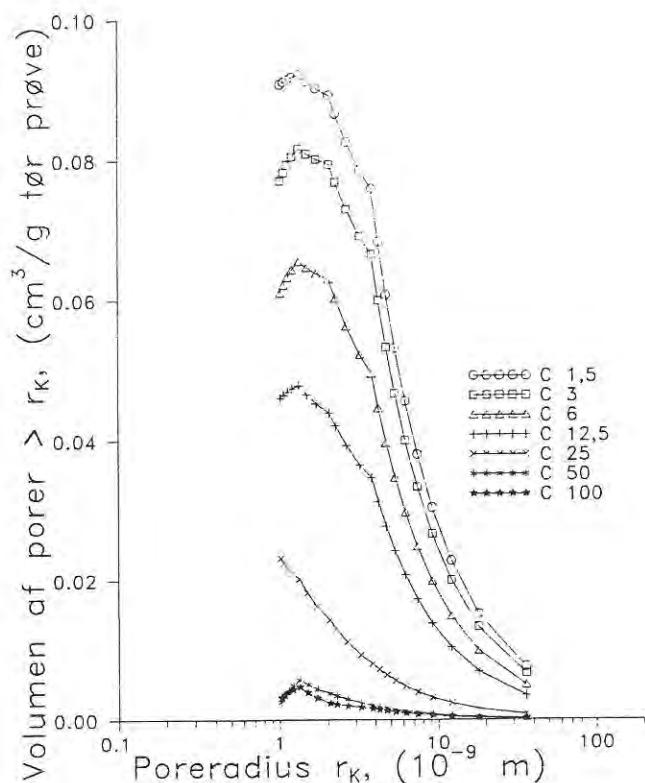
For de cementrige blandinger C 50 % og C 100 % er der sket en reduktion i ismængden ved $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ til ca. halvdelen af ismængden ved $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ efter 2 måneder.

For CAL-prøverne, der har været lagret 1 år i mættet kalkvand, er der i figurerne 6.1.33 og 6.1.34 optegnet porestørrelsesfordelinger af resultater fra h.h.v. afkølings- og opvarmningsforsøg. Porestørrelsesfordelingerne er beregnet ud fra de fundne ismængder ved givne temperaturer. I temperaturintervallerne er det antaget, at isdannelsen er jævn. Hysteres-effekten kommer tydeligt frem som en forskel mellem porestørrelsesfordelingen ved afkøling og opvarmning. Det fremgår endvidere, at en overvejende del af de små poremængder i de cementrigere bindemidler er mindre end nm-størrelse. Flere af resultaterne i det finporøse område fra opvarmningsforsøget giver ikke fysisk mening, og formodes at skyldes usikkerhed ved forsøget.

Figur 6.1.33. Porestørrelsesfordeling for CAL-prøver med varieret cementindhold, lagret 1 år i mættet kalkvand, bestemt af CAL-resultater under afkøling (COOL). Volumen af porer større end r_K i cm^3/g tør prøve er vist som funktion af Kelvinradius, r_K . Mikrosilikaindholdet i prøverne er 25 vol-% af binderpartiklerne.



Figur 6.1.34. Porestørrelsesfordeling for CAL-prøver med varieret cementindhold, lagret 1 år i mættet kalkvand, bestemt af CAL-resultater under opvarmning (HEAT). Volumen af porer større end r_K i cm^3/g tør prøve er vist som funktion af Kelvinradius, r_K . Mikrosilikaindholdet i prøverne er 25 vol-% af binderpartiklerne.



Af figurerne 6.1.23 og 6.1.24 samt skema 6.1.7 ses resultater fra CAL-forsøg med udtørrede/genmættede prøver med varieret cementindhold. Det bemærkes, at resultatet for C 50 % ved -55 °C bestemt ved totalmetoden under afkølingsprocessen falder meget uden for de øvrige resultater for C 50 % ved -55 °C.

Ved en udtørring/genmætning sker der ødelæggelse af porestrukturen især i de cementfattige materialer. Det ses ved, at den totale ismængde samt den maksimale frysepunktstemperatur stiger. Generelt ses en stigning i mængden af dannet is i hele temperaturintervallet for prøverne med 25 vol-%, eller mindre, cement af cement + flyveaske. Dvs. at den maksimale frysepunktstemperatur for C 6 %, C 12,5 % og C 25 % stiger. For de cementrige blandinger, C 50 % og C 100 %, er frysepunktstemperaturen uændret -35 °C, men der dannes efter udtørring/genmætning en lidt større ismængde ved -55 °C i forhold til de jomfruelige prøver. I forhold til konventionel cementpasta med v/c-tal = 0,4 udgør ismængden dog kun ca. 10-15 %.

6.2. Sorptionsisotermer.

Ved sorptionsforsøg bestemmes vandindholdet i prøver, der er i ligevægt ved en given relativ fugtighed, RF. Sorptionsforsøg benyttes til vurdering af bindemidlers porestruktur, idet ligevægt mellem vand og vanddamp i fine porer ved en given relativ fugtighed og temperatur afhænger af porestørrelsen.

For cirkulær-cylindriske porer udtrykkes ligevægten, som beskrevet i kapitel 4, ved Kelvin's ligning:

$$\ln(RF) = -\frac{V_{\text{vand}}}{nRT} \cdot \frac{2\gamma_{\text{lg}}}{r} \cdot \cos\theta = -\frac{V_{\text{vand}}}{nRT} \cdot \frac{2\gamma_{\text{lg}}}{r_K},$$

hvor RF er relativ fugtighed, V_{vand}/n er vandets molære volumen, R er gaskonstanten, T er temperaturen, γ_{lg} er overfladespændingen mellem vand og vanddamp, r er poreradius, θ er kontakvinklen og r_K er Kelvinradius.

Det betyder, at vandfyldte porer, hvor der netop er ligevægt mellem vand og vanddamp ved en given RF, vil udtørre, hvis RF sænkes yderligere. Jo mindre poreradius er, jo lavere er RF, hvorved der er ligevægt mellem vand og vanddamp.

Ved sorptionsforsøget er der blevet bestemt desorptionsisotermer for LCD-bindemidler. Formålet med bestemmelse af sorptionsisotermer for LCD-bindemidler er at

- 1) Undersøge effekten af et varieret cementindhold i finpartikeldelen på sorptionsisotermerne.
- 2) Bestemme porestørrelsesfordelingen i LCD-bindemidler med varieret cementindhold i finpartikeldelen ud fra sorptionsresultater og kapillarteori.

6.2.1. Forsøgsbeskrivelse.

Udstyr.

De givne relative fugtigheder opnås i eksikkatorer over mættede saltopløsninger. De benyttede saltopløsninger er:

Lithium chlorid,	LiCl,	11,3 % RF
Magnesium chlorid,	MgCl ₂ ,	33,1 % RF
Natrium bromid,	NaBr,	59,1 % RF
Natrium chlorid,	NaCl,	75,5 % RF
Kalium bromid,	KBr,	81,7 % RF
Kalium nitrat,	KNO ₃ ,	94,6 % RF
Kalium sulfat,	K ₂ SO ₄ ,	97,6 % RF

De knuste bindemiddelp prøver opbevares under forsøget i vejglas. Til vejning af prøverne benyttes der en digitalvægt, der angiver massen med 0,0001 g's nøjagtighed. Prøvernes tørre masse bestemmes efter CO₂-fri tørring i vacuumovn v. 92 °C og 11 % RF.

Prøver.

Efter lagring i mættet kalkvand i ca. 1½ år nedknuses prøver af bindemidlerne C 6 %, C 12,5 %, C 25 %, C 50 % og C 100 % i ca. mm-store stykker. De knuste prøver anbringes i vejglas - 21 vejglas pr. prøve. I hver af de 7 udtørningsklimaer anbringes 3 vejglas af hvert bindemiddel.

Fremgangsmåde.

Massen af hvert vejglas bestemmes inden den knuste prøve fyldes i. Herefter fyldes der ca. 1-2 g knust prøve i hvert vejglas. Efter ca. 8 måneder i eksikatorer varierer massen af vejglas + prøve indenfor ca. 0,002 g ved vejning med 2 måneders mellemrum. Herefter udtørres prøverne, og deres tørre masse bestemmes. Vandindholdet i prøverne, u , beregnes som vægt-% af den tørre prøves masse.

6.2.2. Forsøgsresultater.

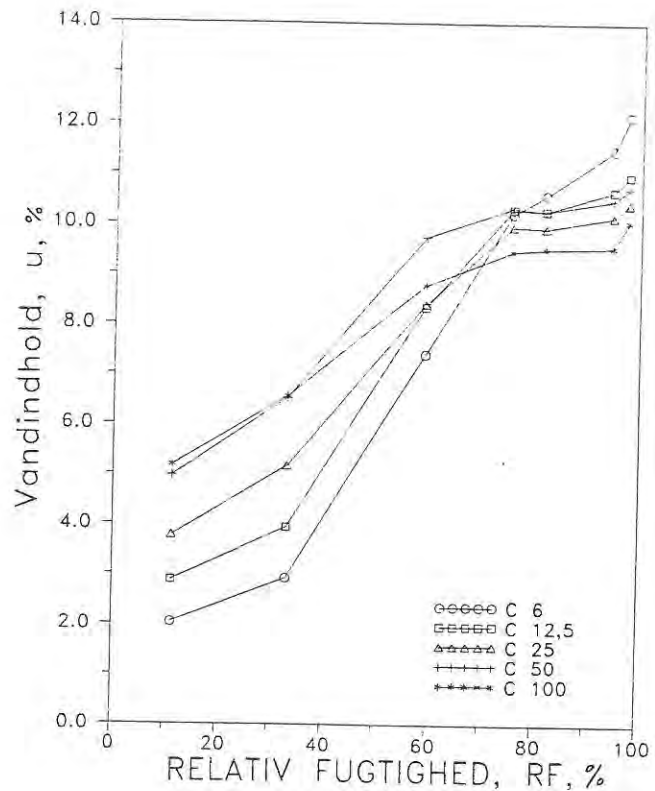
Gennemsnitsværdier af vandindholdet og spredning på resultaterne ses i skema 6.2.1.

Gennemsnitsværdierne af vandindholdet, \bar{u} , i vægt-% af den tørre prøve er optegnet som funktion af den relative luftfugtighed, RF, i figur 6.2.1. I figur 6.2.2 er for hvert bindemiddel optegnet porestørrelsesfordelingen bestemt af de målte sorptionsresultater. Volumen af porer med radius $> r_K$ er vist som funktion af r_K .

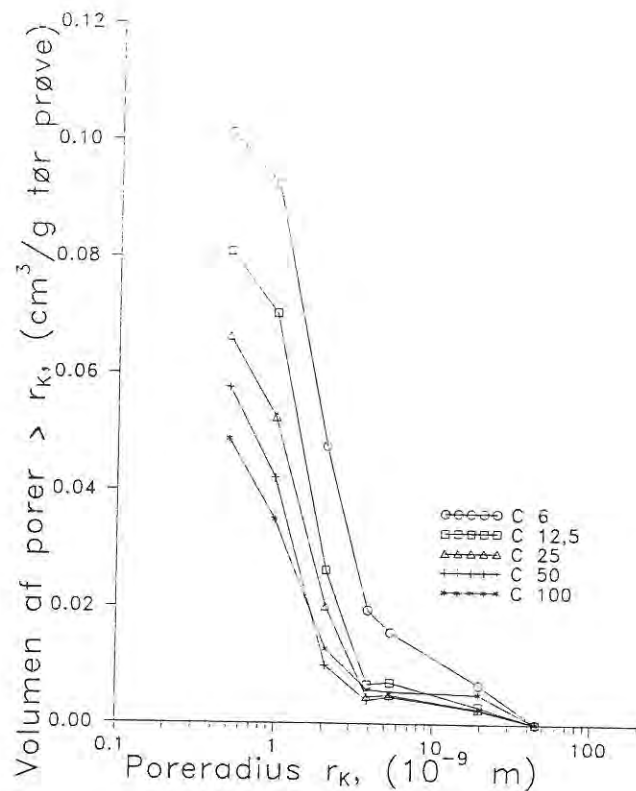
	11,3 % RF	33,1 % RF	59,1 % RF	75,5 % RF	81,7 % RF	94,6 % RF	97,6 % RF
	vægt-% af tør prøve	vægt-% af tør prøve	vægt-% af tør prøve	vægt-% af tør prøve	vægt-% af tør prøve	vægt-% af tør prøve	vægt-% af tør prøve
C 6 %	2.04 (0.03)	2.92 (0.14)	7.40 (0.13)	10.21 (0.03)	10.59 (0.06)	11.49 (0.09)	12.16 (0.16)
C 12,5 %	2.88 (0.02)	3.94 (0.02)	8.34 (0.28)	10.30 (0.05)	10.27 (0.04)	10.67 (0.02)	10.97 (0.07)
C 25 %	3.78 (0.05)	5.16 (0.04)	8.40 (0.13)	9.95 (0.03)	9.92 (0.09)	10.15 (0.05)	10.41 (0.15)
C 50 %	4.97 (0.02)	6.52 (0.03)	9.74 (0.17)	10.33 (0.02)	10.27 (0.03)	10.49 (0.07)	10.73 (0.10)
C 100 %	5.18 (0.08)	6.56 (0.22)	8.78 (0.08)	9.47 (0.08)	9.51 (0.02)	9.55 (0.12)	10.06 (0.27)

Skema 6.2.1. Gennemsnitsværdier af vandindhold samt spredning i vægt-% af tør prøve for bindemidler med varieret cementindhold i ligevægt ved givne RF-værdier ved laboratorietemperatur, ca. 20 °C. Mikrosilikaindholdet i bindemidlerne udgør 25 vol-% af binderpartiklerne. Resultaterne er baseret på 3 prøver. Spredninger er angivet i parentes.

Figur 6.2.1. Desorptionsisotermer for LCD-bindemidler med varieret cementindhold i finpartikeldelen. Gennemsnitsværdier baseret på 3 prøver af prøvernes vandindhold i vægt-% af tør prøve er afbildet som funktion af relativ fugtighed. Forsøget er foregået ved laboratorietemperatur, ca. 20 °C. Mikrosilika-indholdet i prøverne udgør 25 vol-% af binderpartiklerne.



Figur 6.2.2. Porestørrelsesfordeling for LCD-bindemidler med varieret cementindhold i finpartikeldelen. Volumen af porer større end r_K i cm^3/g tør prøve er vist som funktion af Kelvinradius, r_K . Kurverne er baseret på gennemsnitsværdier af 3 prøver. Forsøget er foregået ved laboratorietemperatur, ca. 20 °C. Mikrosilika-indholdet i prøverne udgør 25 vol-% af binderpartiklerne.



6.2.3. Diskussion af usikkerheder ved forsøget.

Usikkerheder ved forsøget omfatter dels måleusikkerheder og usikkerheder p.g.a. variation indenfor prøverne.

Måleusikkerheder omfatter bl.a. nøjagtigheden af temperatur og RF under forsøget samt nøjagtigheden af massebestemmelse.

Efter 8 måneders opbevaring ved de givne RF-værdier er prøverne blevet udtørret. På det tidspunkt varierer massen af prøver + vejeglas indenfor ca. 0,002 g ved vejning med 2 måneders mellemrum. For størstedelen af prøverne svarer variationen i massen inden udtørring til op til 2 % af vandindholdet i prøven. For enkelte prøver udgør variationen op til ca. 7 % af prøvens vandindhold.

Usikkerheden i forbindelse med variation indenfor prøverne er ikke kvantiseret.

6.2.4. Diskussion af forsøgsresultater.

Tendenserne fra forsøget er:

- Den samlede mængde af porer med Kelvinradius mindre end 45 nm - svarende til $RF = 97,6 \%$ - mindskes med øget cementindhold i finpartikeldelen.
- Den samlede mængde af porer med Kelvinradius mindre end 0,5 nm - svarende til $RF = 11,3 \%$ - stiger med øget cementindhold i finpartikeldelen.
- Andelen af fine porer stiger med øget cementindhold i finpartikeldelen.

Af figur 6.2.1 ses det, at vandindholdet ved lave RF-værdier stiger med øget cementindhold. Det svarer til, at de cementrige bindemidler har en større mængde fine porer end de cementfattige bindemidler. Vandet i de grovere porer i de cementfattige bindemidler er udtørret, og vandindholdet ved lave RF-værdier mindskes derved. Ved høje RF-værdier er der tendens til, at vandindholdet mindskes med øget cementindhold. Det betyder, at volumen af porer med radius mindre end r_K svarende til $RF = 97,6 \%$ mindskes med et øget cementindhold.

Af figur 6.2.2, hvor porestørrelsesfordeling er optegnet for de enkelte bindemidler som volumen af porer med radius større end r_K , ses det, at størstedelen af porerne i de cementrige bindemidler er mindre end ca. 3-4 nm. For C 100 % er således 12 % af porerne større end ca. 4 nm og 26 % er større end 2 nm. For C 6 % er det 19 % af porerne, der er større end ca. 4 nm, og 47 % af porerne er større end 2 nm. Det ses, at den samlede poremængde mindskes med øget cementindhold. Det bemærkes, at den maksimale porestørrelse, der detekteres ved sorptionsforsøget svarer til $RF = 97,6 \%$, og at volumen af porer større end $r_K(97,6\%)$ er sat til 0, hvilket ikke er korrekt.

Under forsøget blev det observeret, at de cementrige bindemidler i klimaer med høj RF-værdi ikke tabte i vægt som forventet, men istedet optog vand fra omgivelserne. Det kan tyde på selvudtørring i de tætte prøver trods lagring i mættet kalkvand. Således var C 100 %-prøven ved forsøgets begyndelse i ligevægt ved $RF = \text{ca. } 75,5 \%$, C 50 % ved $RF \approx 75,5 - 81,7 \%$ og C 25 % ved $RF \approx 81,7 - 94,6 \%$. Det skal ikke betragtes som nøjagtige bestemmelser af RF i prøverne inden knusningen, idet prøverne under ned-

knusning og opfyldning i vejglas kan have afgivet vand til omgivelserne trods kortvarigt ophold her. Værdierne viser blot en tendens til, at der er mulighed for selvudtørring i prøverne.

De ved forsøget fundne porestørrelser svarer til Kelvinradier. Hertil kommer tykkelsen af de adsorberede vandlag i porerne, som varierer med RF. Estimeret tykkelse af vandfilm i cementpasta ved forskellige RF-værdier ses i skema 4.1 i kapitlet "Faseligevægte for H₂O".

6.3. Flydemålinger.

6.3.1. Formål med forsøget.

Formålet med forsøget er, at få kendskab til bearbejdeligheden af bindemidler med forskellig LCD-partikelsammensætning og forskelligt indhold af dispergeringsmiddel, og at sammenligne de enkelte bindemidler.

Fra flydemålinger med forskellige doseringer af dispergeringsmiddel er det muligt, at bestemme om en blanding med en given dosering er optimalt dispergeret eller ikke-dispergeret med det pågældende dispergeringsmiddel. Pakningstætheden i bindemidlet ved givne flydeegenskaber bestemmes ligeledes ved flydemålingerne.

6.3.2. Forsøgsfilosofi.

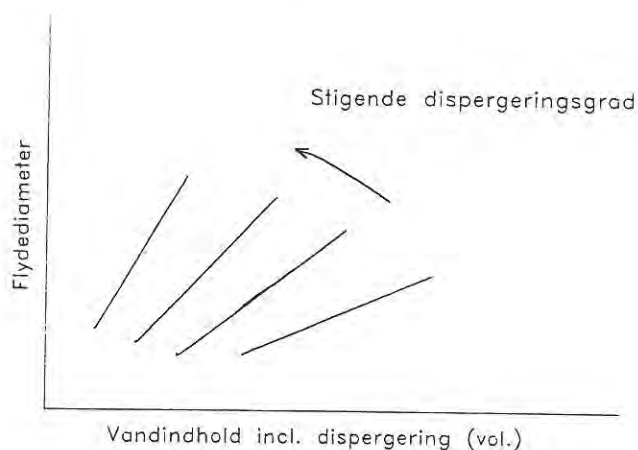
Ved flydemålingerne bestemmes sammenhørende værdier af flydeegenskaber og pakningstæthed. Flydeegenskaberne afbildes i figurer som funktion af væskeindholdet i bindemidlet. Kurvens hældning indikerer, om bindemidlet er dispergeret eller ikke-dispergeret. En stejl kurve indikerer en høj grad af dispergering, mens en kurve med lille hældning indikerer et ikke-dispergeret system.

Jo mere vand, der må tilsættes til bindemidlet for at ændre flydeegenskaberne, jo mindre dispergeret er bindemidlet. Veldispergerede partikler flyder let imellem hinanden uden hindring fra overfladekræfter mellem partiklerne. Veldispergerede partikelsystemers flydeevne er følsom overfor selv små ændringer i vandindholdet. Ikke-dispergerede partikler er låst sammen i en åben struktur, og partikelsystemets flydeevne ændres kun lidt ved små ændringer af vandindholdet. Der skal tilsættes store vandmængder for at partiklerne flyder som de veldispergerede partikler.

Det er muligt at sammenligne bindemidlernes dispergeringsgrad ud fra flydeegenskaberne, se figur 6.3.1. Figur 6.3.1 viser princippet i forholdet mellem dispergeringsgrad og flydeegenskaber.

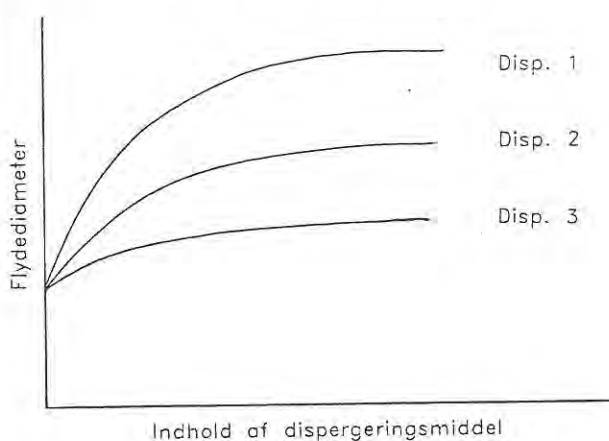
Figur 6.3.1.

Skematisk figur af forhold mellem dispergeringsgrad af partiklerne, flydeegenskaber og pakningstæthed.



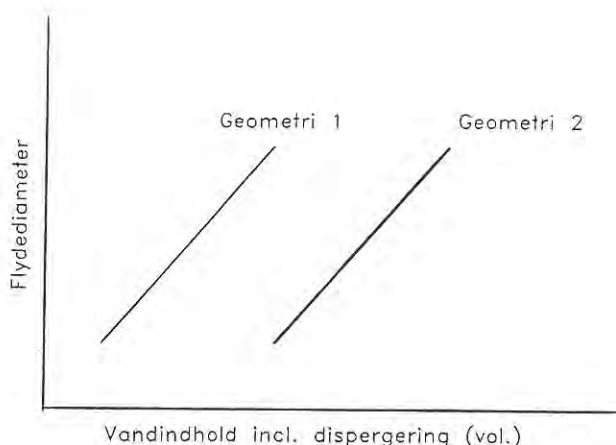
Fra forsøg med bindemidler med samme partikelsammensætning og successivt mere dispergeringsmiddel er det muligt at bestemme mængden af dispergeringsmiddel, der er nødvendig for at dispergere bindemidlet maksimalt. Imidlertid afhænger dispergeringsgraden ligeledes af arten af dispergeringsmiddel, f.ex. p.g.a. kemiske aspekter; nogle dispergeringsmidler kan have større dispergeringseffekt på det pågældende partikelsystem end andre. Ikke alle kemiske sammensætninger af dispergeringsmidler er anvendelige til dispergering af cementbaserede materialer på grund af kemisk interaktion mellem cement og dispergeringsmiddel. I figur 6.3.2 ses en principskitse af flydekurver for ens partikelsystemer med forskellige dispergeringsmidler, der har forskellige effekter.

Figur 6.3.2. Principskitse af dispergerings-effekt for forskellige dispergeringsmidler tilsat i samme bindemidler. De vandrette kurvestykker indikerer, at yderligere til-sætning af dispergeringsmiddel ikke har effekt på systemets dispergeringsgrad.



Af økonomiske årsager og af hensyn til dispergeringsmidlernes retarderende effekt på bindemidlerne, er det ønskeligt at have kendskab til mængden af dispergeringsmiddel, der er nødvendigt for at dispergere systemet maksimalt uden overdosering af dispergeringsmiddel.

Flydeegenskaber af bindemidler med forskellig partikelsammensætning kan ligeledes sammenlignes. Fra flydemålinger er det muligt, at vurdere partikelgeometri ud fra pakningsegenskaber. I figur 6.3.3 er der illustreret flydekurver for to bindemidler med forskellig partikelgeometri (geometri 1 og geometri 2). Hældningerne af kurverne indikerer, at de to bindemidler er dispergeret ens. Imidlertid modvirker partikelgeometri 2 tæt partikelpakning. Geometri 1 foretrækkes med hensyn til tæt partikelpakning og gode flydeegenskaber.



Figur 6.3.3. Bindemidler med samme dispergeringsgrad men forskellig partikelgeometri. Med hensyn til høj pakningstæthed og gode flydeegenskaber foretrækkes geometri 1.

6.3.3. Forsøgsbeskrivelse.

Udstyr.

Til flydemålingerne anvendes et faldbord med en messingplade med diameter 25 cm, en keglestub med højde: 5,1 cm, indre diameter i bunden: 10,2 cm, indre diameter i toppen: 7,0 cm og volumen: 300 cm³ samt et målebånd. Til afvejning af materialer anvendes en digitalvægt, der angiver massen med 0,1 g nøjagtighed. Bindemidlerne blandes på en Toni Technik industri-røremaskine med en 2-3 liters blandeskål.

Prøver.

Flydemålinger er foretaget på:

- bindemidler med varieret indhold af dispergeringsmiddel med fastholdt partikelsammensætning, C 25 % og MS 25 %. Indholdet af dispergeringsmiddel varierer fra 0 - 4,43 vol-% af binderpartiklerne (Disp.0 - Disp.24). Beskrivelse af blandinger ses i kapitel 5, serie A, og blanderecepter ses i bilag.
- veldispergerede bindemidler med varieret indhold af mikrosilika. Indholdet af mikrosilika varierer fra 0 - 30 vol-% af binderpartiklerne (MS 0% - MS 30 %). Cementindholdet udgør 25 vol-% af cement + flyveaske, C 25 %. Beskrivelse af blandinger ses i kapitel 5, serie B, og blanderecepter ses i bilag.
- veldispergerede bindemidler med varieret cementindhold. Indholdet af cement varierer fra 1,5 - 100 vol-% af cement + flyveaske (C 1,5 % - C 100 %). Mikrosilikaindholdet udgør 25 vol-% af binderpartiklerne, MS 25 %. Beskrivelse af blandinger ses i kapitel 5, serie C, og blanderecepter ses i bilag.

Fremgangsmåde.

De tørre materialer, cement, flyveaske, mikrosilika og dispergeringsmiddel, blandes først i et minut. Vand, svarende til en vanskeligt flydende binder, tilsættes. En testblanding kan foretages på forhånd for at få en idé om vandindholdet.

Efter tilsætning af vandet blandes i 10 minutter. Der foretages nu flydemåling i henhold til standard ASTM 230-90:

Keglestubben placeres på en messing plade med diameter 25 cm. Bindemidlet fyldes i keglestubben under manuel kompaktering. Efter fyldning afrettes overfladen, og keglestubben fjernes forsigtigt. Når bindemidlet er stabilt på pladen efter udflydning uden påvirkning ud over tyngdepåvirkning, måles diameteren af bindermaterialet. Målet benævnes "statisk flydemål". Nu påvirkes bindemidlet dynamisk - pladen løftes og falder til udgangsposition 20 gange. Diameteren af bindermaterialet efter dynamisk påvirkning måles - "dynamisk flydemål".

Bindermaterialet hældes tilbage til blandeskålen. Lidt yderligere vand tilsættes, og der blandes i yderligere 5 minutter. Igen foretages flydemålinger, og forsøget fortsættes på denne måde med successiv tilsætning af vand og tilhørende flydemåling.

6.3.4. Diskussion af usikkerheder ved forsøget.

Resultater fra flydemålingsforsøg bør ikke overfortolkes, da flydemålingerne er forbundet med usikkerhed. Imidlertid kan tendenser vedrørende paknings- og flydeegenskaber bestemmes på en simpel måde ved flydemålinger, og sammenligning af blandingers paknings- og flydeegenskaber kan foretages.

Nogle af årsagerne til, at flydemålinger er behæftet med usikkerhed er, at:

- * Bindemidlernes reologi ændres med tiden på grund af kemiske reaktioner - cementen hydratiserer. Det vil påvirke flydemålingerne undervejs i flydeforsøget, især hvis der foretages mange flydemålinger for hver blanding.
- * Noget af bindermaterialet kan klistre til keglestubben. Det betyder, at en for lille mængde bindermateriale indgår i flydemålingen. For at forhindre stor effekt p.g.a. materiale der sidder fast på keglestubben, kan materialet skrubes af keglestubben ned til resten af bindemidlet på pladen.
- * Positionen af de målte diametre skønnes. Med hensyn til bindemidler der ikke er flydt ud til en cirkel på pladen, er de målte diametre behæftet med usikkerhed. Flere målinger af diameteren foretages ved hver flydemåling for at mindske usikkerheden.

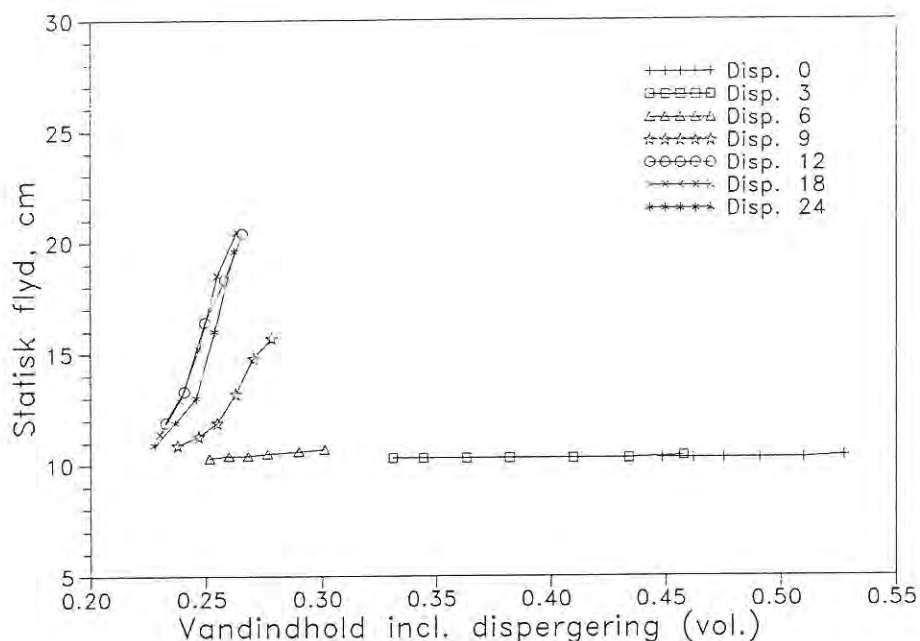
6.3.5. Resultater.

Resultater fra flydemålingsforsøg er vist i figurerne 6.3.4 - 6.3.10. Måleresultaterne, der danner baggrund for figurerne, er vist i bilag.

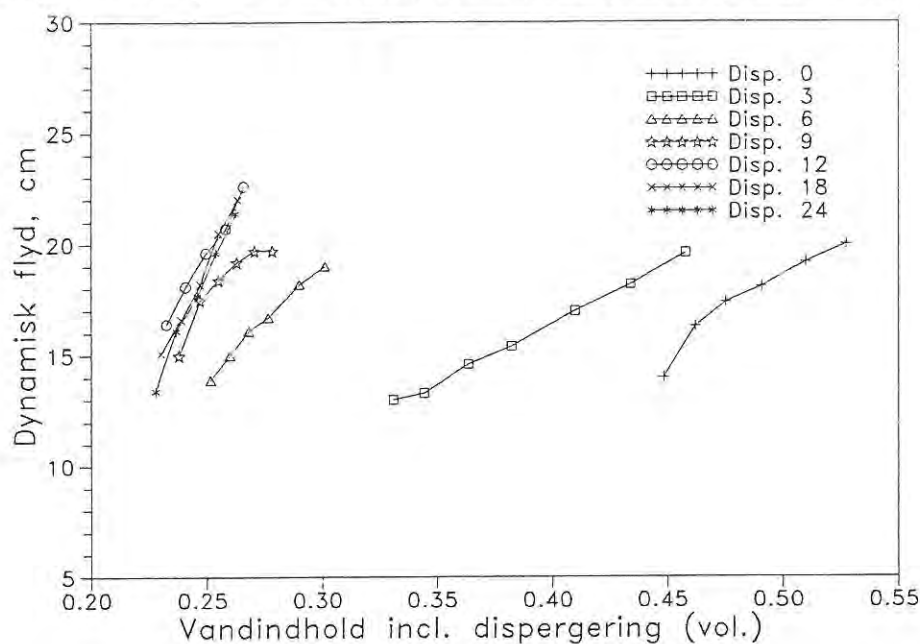
Figurerne 6.3.4 - 6.3.5 vedrører bindemidler med varieret indhold af dispergeringsmiddel, og viser for alle bindemidlerne h.h.v. statisk og dynamisk flydemål som funktion af væskeindhold i bindemidlerne (incl. dispergeringsmiddel).

I figur 6.3.6 sammenlignes statisk og dynamisk flydemål for hver af bindemiddeltyperne med forskelligt indhold af dispergeringsmiddel.

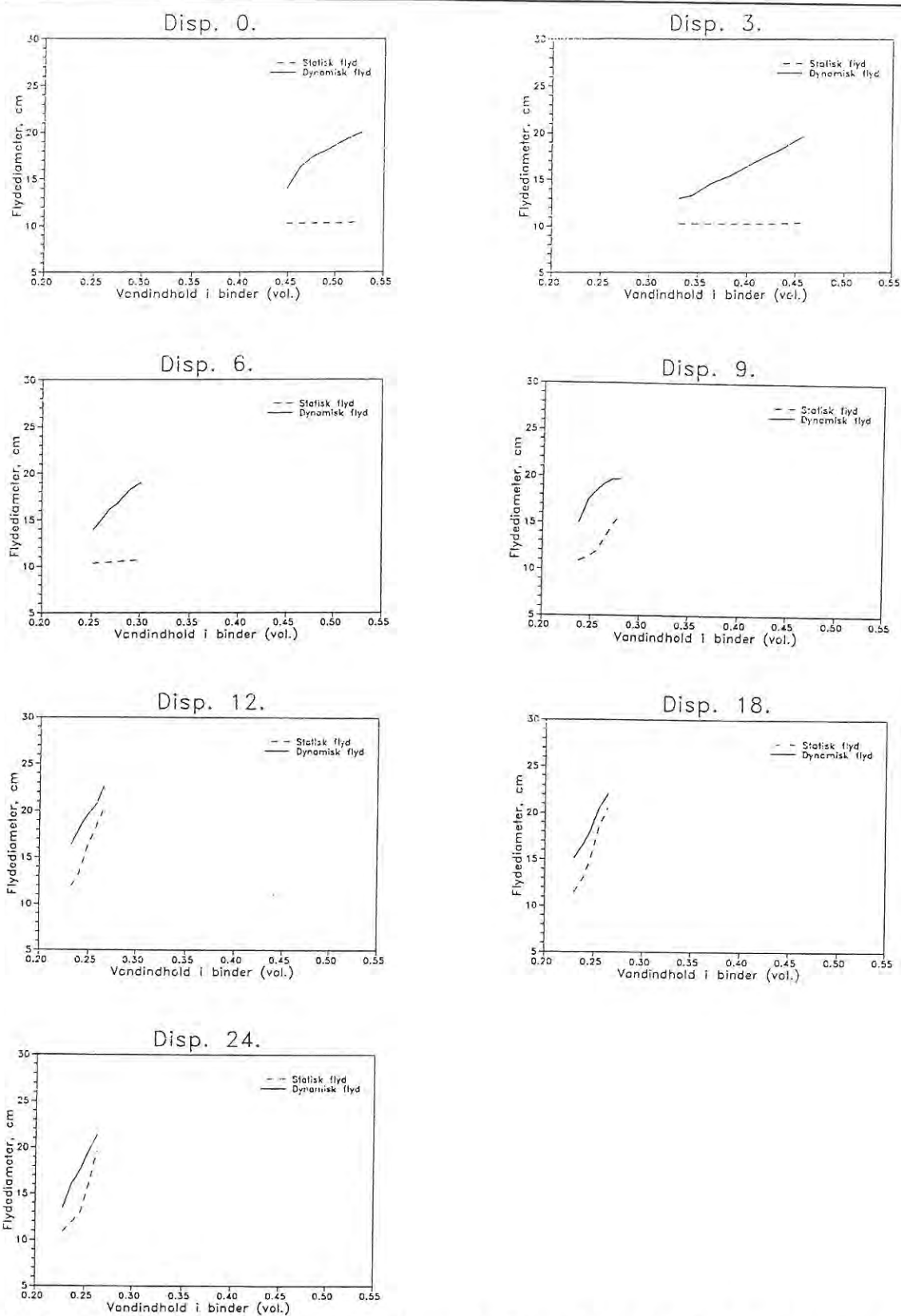
Figurerne 6.3.7 - 6.3.10 er relateret til de veldispergerede bindemidler med varieret partikelgeometri. Figurerne 6.3.7 - 6.3.8 viser statisk og dynamisk flydemål for bindemidler med varieret indhold af mikrosilika som en funktion af væskeindholdet. Figurerne 6.3.9 - 6.3.10 viser statisk og dynamisk flydemål for bindemidler med varieret indhold af cement i finpartikeldelen (cement + flyveaske) som funktion af væskeindholdet i bindemidlerne.



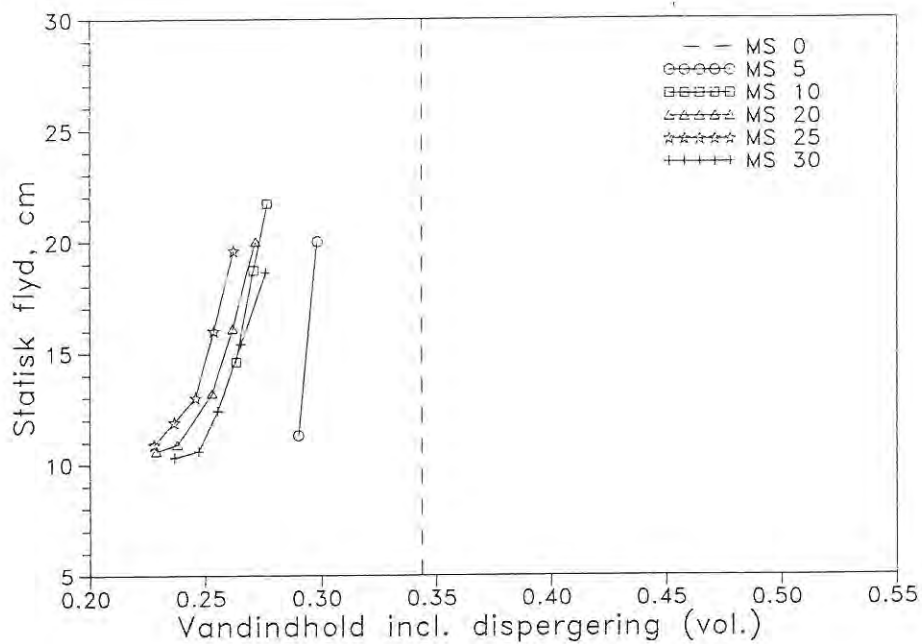
Figur 6.3.4. Statisk flydemål som funktion af væskeindhold i bindemidler med varieret indhold af dispergeringsmiddel, (MS 25 % og C 25 %). Disp. 0, disp. 3, ... refererer til bindemidler med 0 g, 3 g, ... dispergeringsmiddel i en blanding med et partikelvolumen på 339 cm³. (F.ex. original blandingen: C 25 % og MS 25 %, som i partikeldelen består af 200 g C + 439 g FA + 188 g MS (= 339 cm³) + 24 g Disp. + vand)



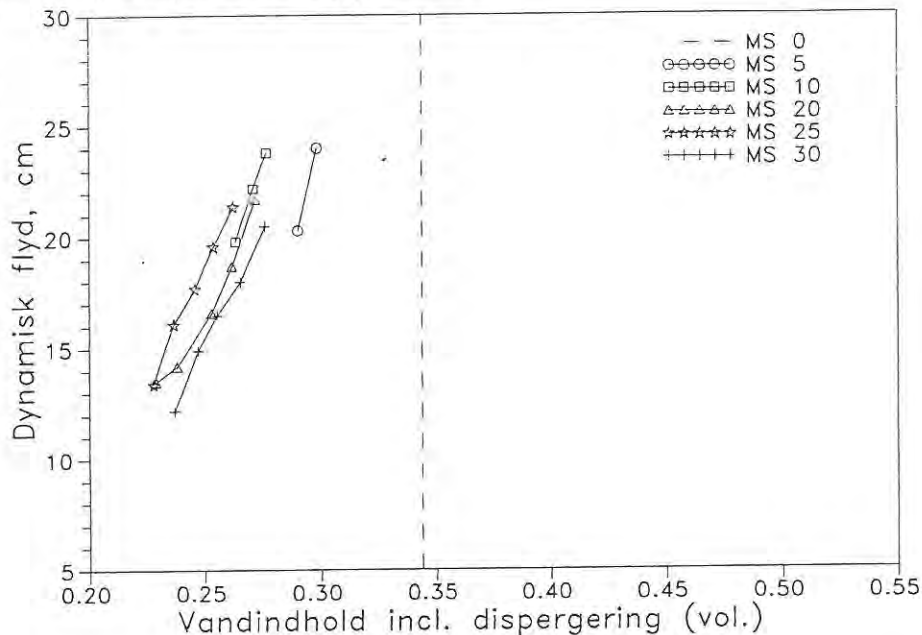
Figur 6.3.5. Dynamisk flydemål som funktion af væskeindhold i bindemidler med varieret indhold af dispergeringsmiddel, (MS 25 % og C 25 %). Disp. 0, disp. 3, ... refererer til bindemidler med 0 g, 3 g, ... dispergeringsmiddel i en blanding med et partikelvolumen på 339 cm³. (F.ex. original blandingen: C 25 % og MS 25 %, som i partikeldelen består af 200 g C + 439 g FA + 188 g MS (= 339 cm³) + 24 g Disp. + vand)



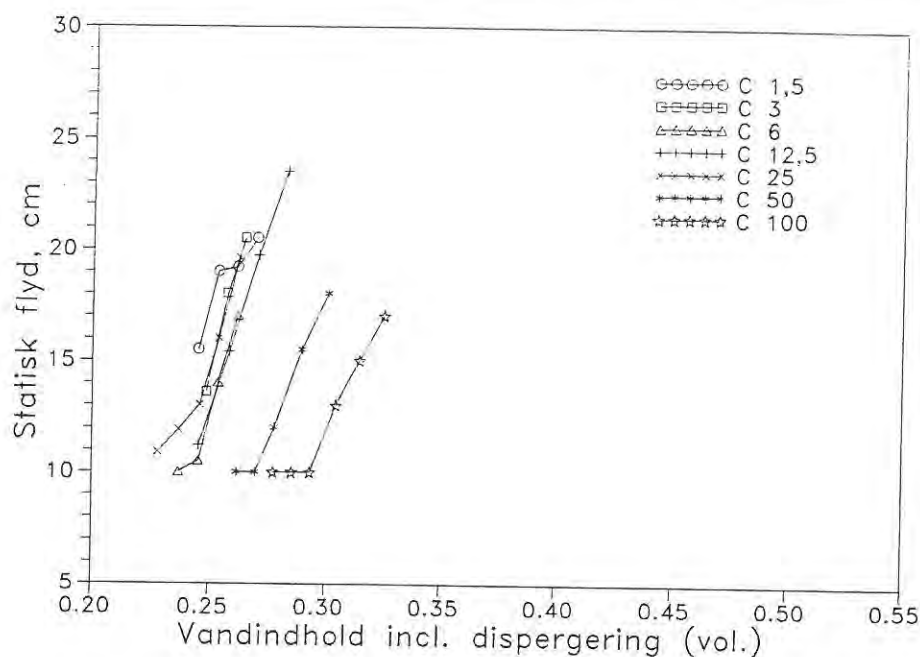
Figur 6.3.6. Sammenligning af statisk og dynamisk flydemål som funktion af væskeindhold i bindemidler med varieret indhold af dispergeringsmiddel. MS 25 % og C 25 %.



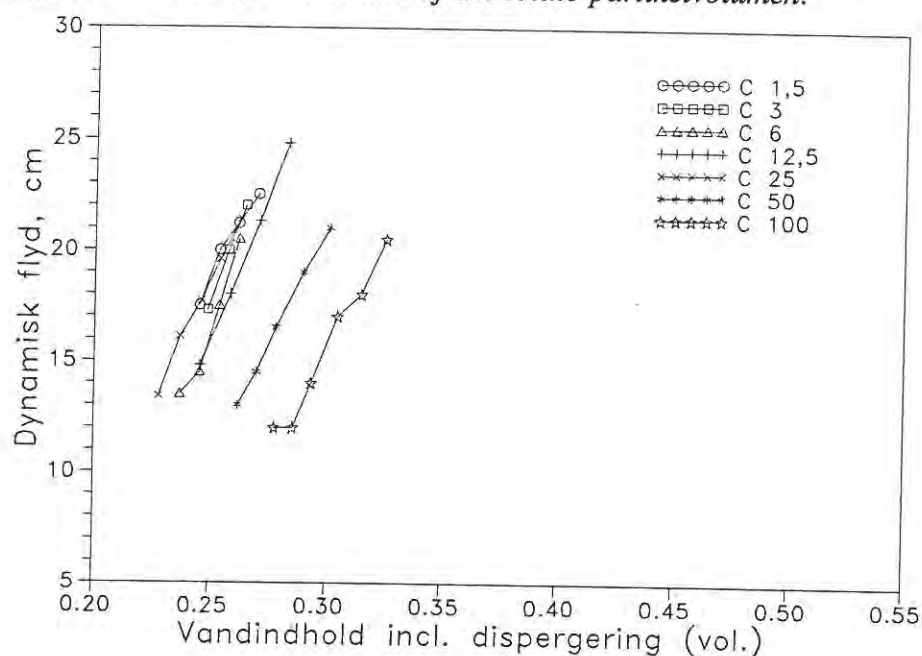
Figur 6.3.7. Statisk flydemål som funktion af væskeindhold i veldispergerede bindemidler med varierende indhold af mikrosilika. MS 0, MS 5, ... refererer til bindemidler med 0 vol-%, 5 vol-%, ... mikrosilika af det totale partikelvolumen. Alle bindemidler indeholder 25 vol-% cement af cement + flyveaske.



Figur 6.3.8. Dynamisk flydemål som funktion af væskeindhold i veldispergerede bindemidler med varierende indhold af mikrosilika. MS 0, MS 5, ... refererer til bindemidler med 0 vol-%, 5 vol-%, ... mikrosilika af det totale partikelvolumen. Alle bindemidler indeholder 25 vol-% cement af cement + flyveaske.



Figur 6.3.9. Statisk flydemål som funktion af væskeindhold i veldispergerede bindemidler med varierende indhold af cement. C 1,5 , C 3, ... refererer til bindemidler med 1,5 vol-%, 3 vol-%, ... cement af volumen af finpartikler, cement + flyveaske. Alle bindemidler indeholder 25 vol-% mikrosilika af det totale partikelvolumen.



Figur 6.3.10. Dynamisk flydemål som funktion af væskeindhold i veldispergerede bindemidler med varierende indhold af cement. C 1,5 , C 3, ... refererer til bindemidler med 1,5 vol-%, 3 vol-%, ... cement af volumen af finpartikler, cement + flyveaske. Alle bindemidler indeholder 25 vol-% mikrosilika af det totale partikelvolumen.

6.3.6. Diskussion af forsøgsresultater.

Varieret indhold af dispergeringsmiddel.

Af figur 6.3.4. (statisk flydemål) kan det ses, at flydeopførslen af bindemidlerne med varieret indhold af dispergeringsmiddel varierer meget med hensyn til statisk flydeopførsel og pakningstæthed. Ikke-dispergerede bindemidler uden dispergeringsmiddel eller med kun lille dispergeringsindhold (3 g, 6 g i de respektive blandinger) har en næsten konstant værdi af statisk flydemål uafhængig af væskeindholdet. Væskeindholdet i disse blandinger er større end i de tilsvarende bindemidler, hvor der er tilsat mere dispergeringsmiddel. (Yderligere væsketilsætning til de ikke-dispergerede bindemidler kan resultere i større statisk flydeevne - og evt. separation).

Partiklerne i de ikke-dispergerede blandinger er låst sammen i en åben struktur, som efterlader en stor volumenandel til væsken. Tilsætning af en lille mængde dispergeringsmiddel påvirker ikke de låsende kræfter meget - strukturen er stadig en åben struktur, der medfører stort væskeindhold i et væskemættet system.

Det statiske flydemål af de veldispergerede blandinger (12 g, 18 g, 24 g disp.) påvirkes ved selv små ændringer i væskeindholdet i blandingerne. Den statiske flydeopførsel er stort set ens i blandingerne med 12 g, 18 g og 24 g disp., hvilket indikerer, at blandingerne er ens dispergeret.

Det dynamiske flydemål af bindemidlerne uden eller med kun lille indhold af dispergeringsmiddel påvirkes kun lidt af ændringer i væskeindhold. For at ændre det dynamiske flydemål, kræves større ændringer i væskeindhold i de ikke-dispergerede blandinger end i de veldispergerede blandinger. Jo mindre dispergeret en blanding er, jo større ændring i væskeindholdet kræves for ændring i dynamisk flydemål. De veldispergerede bindemidler har næsten identisk flydeopførsel med hensyn til dynamisk flydemål og pakningstæthed.

Figur 6.3.6 viser sammenligninger af statisk og dynamisk flydemål for bindemidler med varieret indhold af dispergeringsmiddel. Store forskelle i opførslerne af ikke-dispergerede og dispergerede blandinger ses. Forskellen mellem statisk og dynamisk flydemål mindskes med øget dispergeringsgrad.

Varieret partikelgeometri.

Veldispergerede bindemidler med varieret partikelgeometri har ikke så forskellig flydeopførsel (statisk og dynamisk) som bindemidler med varieret dispergeringsgrad, se figurerne 6.3.7 - 6.3.10 (statisk & dynamisk, MS & C). Statisk og dynamisk flydeopførsel er ikke meget forskellige.

Dog er der nogle forskelle i flyde- og pakningsopførslerne på grund af ændringerne i partikelgeometrien.

Med hensyn til indhold af mikrosilika, figurerne 6.3.6 - 6.3.7, kan det ses, at pakningstætheden vokser (= mindre væskeindhold) med stigende indhold af ultrafine partikler. Hulrummene mellem de fine partikler fyldes med ultrafine partikler, og resterende

volumen til væsken reduceres. Imidlertid mindskes pakningstætheden med øget indhold af mikrosilika, når et optimalt indhold af ultrafine partikler er overskredet (ca. 25 - 30 vol-%)

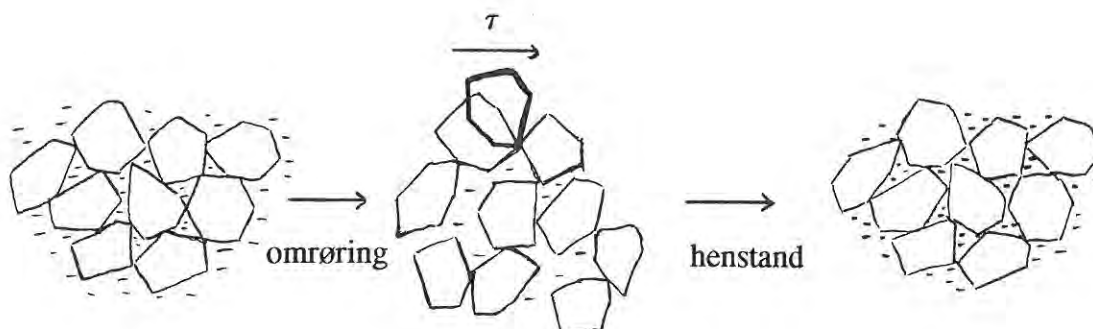
(Hvis det antages, at hver slags partikler, fine og ultrafine, har en pakningstæthed på 0,60 i en optimal pakning (60 % partikler, 40 % hulrum efter volumen), kan følgende tilnærmelse foretages med hensyn til optimalt forhold mellem indholdet af ultrafine partikler og fine partikler:

De fine partikler antages at have pakningstætheden 60 vol-%. Det betyder, at 40 vol-% er tilgængeligt for ultrafine partikler. De ultrafine partikler antages ligeledes at have pakningstætheden 60 vol-%, hvilket betyder, at 60 vol-% af de tilgængelige 40 vol-% (= 24 vol-%) er ultrafine partikler. 24 vol-% ultrafine partikler af det totale volumen svarer til $24/(24+60)$ vol-% = 28,6 vol-% ultrafine partikler af det totale partikelvolumen. Kun 16 vol-% er tilbage til væske. Det er et væskeindhold i den lave ende sammenlignet med eksperimentelle resultater. Det kan sandsynligvis forklares med "væg-effekt" (lavere pakningstæthed i grænsezonerne), som resulterer i en mindre pakningstæthed for de ultrafine partikler end 60 vol-%.)

De lodrette kurver svarer til bindemidler uden mikrosilika. Det er ikke muligt at bestemme bindemidlernes flydemål. Bindemidlerne kan ikke flyde med et mindre væskeindhold end svarende til den lodrette kurve, men overskrider pladens diameter med et væskeindhold svarende til den lodrette kurve.

I de friske, tætte bindemidler uden eller med kun et lille indhold af mikrosilika optræder fænomenet dilatans.

Bindemidler med dilatans er ekstremt svære at blande og alligevel flyder de let uden påvirkninger. Dilatans indikerer, at partiklerne er pakket ekstremt tæt. Omrøring vil arrangere partiklerne i et større volumen end før omrøring. Der opstår trækspændinger i væskefasen og i kontaktzonerne mellem partiklerne opstår tryk. Når blandingen henstår uden påvirkninger, bliver den igen mere viskøs - volumenet reduceres atter, og væsken vil udfylde hulrummene, hvilket betyder, at blandingen flyder lettere. Fænomenet er illustreret i figur 6.3.11.



Figur 6.3.11. Dilatans.

Dilatans observeres kun i mikrosilika-fattige systemer. Det indikerer, at finpartikeldelen, cement + flyveaske, kan opnå en tættere pakning i de mikrosilika-fattige systemer end i blandinger, der indeholder mere mikrosilika.

Bindemidler med varieret indhold af cement (af cement + flyveaske) har næsten ens statisk og dynamisk flydeegenskaber.

Pakningstætheden af det friske bindemiddel mindskes (stigende væskeindhold) med øget indhold af cement. Imidlertid påvirkes pakningstætheden hovedsagelig af ændringer i cementindholdet i bindemidlerne med stort cementindhold, C 50 % og C 100 %. Når koncentrationen af flyveaskepartikler (runde partikler) er stor, influerer de kantede cementpartikler ikke meget på pakningstætheden.

Fra flydemålingerne kan det konkluderes, at:

- * Jo mere dispergeret et bindemiddel er, jo mindre væskeindhold kræves til et væskemættet bindemiddel; dvs. større pakningstæthed opnås med øget dispergeringsgrad.
- * Jo større dispergeringsgrad et bindemiddel har, jo større er hældningen af flydekurverne (statisk og dynamisk); dvs. at et veldispergeret bindemiddel er mere følsom overfor ændringer i væskeindhold end et ikke-dispergeret bindemiddel.
- * Forskellen mellem statisk og dynamisk flydeopførsel mindskes med øget indhold af dispergeringsmiddel - så vel med hensyn til hældning af flydekurver som position. Veldispergerede bindemidler har ikke meget forskellig flydeopførsel ved statisk og dynamisk påvirkning.
- * Ultrafine partikler øger pakningstætheden indtil en vis grænse (ca. 25 vol-%), hvorefter pakningstætheden mindskes med øget indhold af ultrafine partikler. Forøgelsen i pakningstæthed i bindemidlerne med mere end ca. 5 vol-% ultrafine partikler af det totale partikelvolumen er næsten den samme.
- * Mikrosilika-fattige systemer kan udvise dilatans, som indikerer en tæt pakning i finpartikeldelen. Imidlertid er pakningstætheden i systemerne mindre end i systemerne med ultrafine partikler. Dilatans medfører vanskelig bearbejdelse.
- * Øget indhold af kantede cementpartikler mindsker pakningstætheden i det friske bindemiddel. Mindskelsen i pakningstæthed med øget cementindhold gælder hovedsagelig bindemidler med et stort cementindhold. (Der er kun tale om pakningstætheden i friske bindemidler - hydratisering af cementen er ikke inkluderet i denne konklusion med hensyn til tætheden i materialet).

6.4. Trykstyrke.

Trykstyrke er en vigtig mekanisk egenskab af materialer, og anvendes ofte som kvalitetsparameter. Trykstyrken spiller en dominerende rolle i forbindelse med dimensionering af beton. Som nævnt i kapitlet "Mekaniske egenskaber" er samspillet mellem styrken og betons sammensætning meget kompleks. Styrken afhænger af såvel bindemidlets og tilslagets styrke som af mængden af de enkelte komponenter.

Da betons styrke i høj grad afhænger af bindemidlets styrke, er det i forbindelse med LCD-bindemidler af interesse, at undersøge styrken for LCD-materialer med forskellige bindemidler. Bindemidlets trykstyrke kan bestemmes på små bindemiddelprøver, men det er ikke foretaget i dette projekt. I stedet er trykstyrken bestemt på mørtelcylindre, \varnothing 100 mm x 200 mm, med forskellig bindemiddelsammensætning.

Trykstyrken er bestemt for LCD-mørtlerne efter henholdsvis 2 og 6 måneders vandlagring ved 20 °C samt for nogle prøver endvidere efter 1 måneds vandlagring efterfulgt af tørring ved 105 °C i 1 måned.

Trykstyrkebestemmelsen omfatter to serier af LCD-mørtler:

- * Mørtler med varieret indhold af mikrosilika i bindemidlet.
- * Mørtler med varieret indhold af cement i bindemidlet.

Beskrivelse af blandingerne findes i kapitel 5, og blanderecepter findes i bilag. Indtil trykstyrkeprøvning er der med mellemrum, ca. 1-2 uger, foretaget måling af dynamisk elasticitetsmodul på mørtelcylindrene. Under elasticitetsmålinger fjernes cylindrene kortvarigt fra vandlagringen.

Af hver blanderecept er der fremstillet to blandinger. 3 cylindre fra hver blanding indgår i trykstyrkebestemmelse ved hver tidstermin; ialt indgår der således 6 cylindre af samme LCD-type ved trykstyrkebestemmelsen.

Yderligere er nogle af blandingerne gentaget på Cement- og Betonlaboratoriet (CBL), Aalborg Portland, med henblik på kontrol af egne blandinger. Af disse blandinger er der målt trykstyrker efter vandlagring ved 20° C i 2 måneder. Der er for disse blandinger endvidere målt trykstyrker for prøver vandlagret ved 20° C i 1 måned efterfulgt af udtørring ved 105° C i 1 måned før prøvning.

6.4.1. Forsøgsresultater.

Gennemsnitsværdier og spredning af forsøgsresultaterne baseret på målinger fra 3 cylindre ses i skemaerne 6.4.1 - 6.4.2 for egne blandinger, 1 & 2. I skemaerne 6.4.3 - 6.4.4 ses gennemsnitsværdier og spredning af forsøgsresultater for blandinger fremstillet på CBL i forbindelse med projektet. Samtlige forsøgsresultater er angivet i bilag.

Blanding	Trykstyrke, 2 måneder		Trykstyrke, 6 måneder	
	1. blanding	2. blanding	1. blanding	2. blanding
	MPa	MPa	MPa	MPa
MS 0 %	39.6 / 7.5	-	65.1 / 4.0	-
MS 5 %	58.0 / 8.2	52.5 / 11.7	49.1 / 9.6	81.9 / -
MS 10 %	74.6 / 2.4	68.4 / 4.1	85.3 / 4.8	87.5 / 5.8
MS 20 %	87.2 / 11.0	84.2 / 12.4	108.0 / 5.7	113.6 / 3.7
MS 25 %	82.7 / 8.9	73.5 / 9.8	102.8 / 22.3	98.8 / 11.0
MS 30 %	85.2 / 4.1	-	90.0 / 9.4	-
MS 10 % (SA-46 %)	79.7 / 3.7	-	96.9 / 2.6	-
MS 25 % (SA-46 %)	97.4 / 10.8	-	108.9 / 1.3	-

Skema 6.4.1. Gennemsnitsværdier og spredning af trykstyrkeresultater for egne LCD-mørtelcylindre, \varnothing 100 mm x 200 mm med varieret indhold af mikrosilika i bindemidlet. MS 0 %, MS 5 % refererer til 0 vol-%, 5 vol-% mikrosilika af det totale partikelvolumen i bindemidlet. Cementen udgør 25 vol-% af cement + flyveaske. Alle mørtlerne indeholder 40 vol-% bindemiddel og 60 vol-% kvartssand. (MS 0 % : 40,4 vol-% bindemiddel og 59,6 vol-% kvartssand). For MS 10 % og MS 25 % findes ligeledes resultater for mørtler, der indeholder 54 vol-% bindemiddel og 46 vol-% kvartssand. Cylindrene er vandlagret ved ca. 20 °C i h.h.v. 2 og 6 måneder. Til hver tidstermin er der for de fleste blandinger resultater fra 2 blandinger. Resultaterne fra hver blanding er baseret på resultater fra 3 cylindre. Resultaterne er angivet i MPa. Det bemærkes, at resultatet for MS 5 % ved 6 måneder for 1. blanding falder helt uden for, idet styrken er mindre end ved 2 måneder.

Blanding	Trykstyrke, 2 måneder		Trykstyrke, 6 måneder	
	1. blanding	2. blanding	1. blanding	2. blanding
	MPa	MPa	MPa	MPa
C 1,5 %	9.0 / 0.2	9.2 / -	11.4 / 0.1	12.1 / 0.2
C 3 %	23.7 / 0.2	24.2 / 0.4	28.1 / 0.6	29.3 / 0.5
C 6 %	51.7 / 2.6	51.1 / 1.0	55.0 / 4.1	63.5 / 5.1
C 12,5 %	68.4 / 9.2	70.3 / 2.4	84.2 / 1.4	80.3 / 6.4
C 25 %	82.7 / 8.9	73.5 / 9.8	102.8 / 22.3	98.8 / 11.0
C 50 %	86.4 / 18.7	82.5 / 21.0	108.3 / 14.3	110.3 / 12.9
C 100 %	100.1 / 16.5	87.9 / 24.0	110.4 / 8.4	129.8 / 3.4

Skema 6.4.2. Gennemsnitsværdier og spredning af trykstyrkeresultater for egne LCD-mørtelcylindre, \varnothing 100 mm x 200 mm med varieret indhold af cement i bindemidlet. C 1,5 %, C 3 %.....refererer til 1,5 vol-%, 3 vol-% cement af volumen af cement- + flyveaskepartikler i bindemidlet. Mikrosilika udgør 25 vol-% af binderpartiklerne. Alle mørtlerne indeholder 40 vol-% bindemiddel og 60 vol-% kvartssand. Cylindrene er vandlagret ved ca. 20 °C i h.h.v. 2 og 6 måneder. Hver tidstermin indeholder resultater fra 2 blandinger. Resultaterne fra hver blanding er baseret på resultater fra 3 cylindre. Resultaterne er angivet i MPa.

Blanding	Trykstyrke, 2 måneders vandlagring	
	1. blanding	2. blanding
	MPa	MPa
MS 0 %	49.7 / 4.6	47.9 / 3.7
MS 5 %	61.3 / 8.9	- / -
MS 20 %	101.1 / 5.9	- / -
MS 25 %	90.5 / 30.1	- / -
MS 30 %	111.1 / 2.1	103.2 / 10.5
C 12,5 %	88.0 / 2.8	- / -
C 25 %	90.5 / 30.1	- / -
C 50 %	110.6 / 4.8	- / -
C 100 %	115.3 / 19.1	- / -

Skema 6.4.3. Gennemsnitsværdier og spredning af trykstyrkeresultater for LCD-mørtel-cylindre, ø 100 mm x 200 mm fremstillet på CBL med henholdsvis varieret indhold af mikrosilika og cement i bindemidlet. MS 0 %, MS 5 % refererer til 0 vol-%, 5 vol-% mikrosilika af det totale partikelvolumen i C 25 %-blandinger. C 12,5 %, C 25 %.....refererer til 12,5 vol-%, 25 vol-% cement af cement- + flyveaskepartikler i MS 25 %-bindemidler. Alle mørtlerne indeholder 40 vol-% bindemiddel og 60 vol-% kvartssand. Cylindrene har været vandlagret ved ca. 20 °C i 2 måneder. For enkelte prøver er der resultater fra 2 blandinger, mens der for de øvrige kun er resultater fra 1 blanding. Resultaterne fra hver blanding er baseret på resultater fra 3 cylindre.

Blanding	Trykstyrke, 1 måneds vandlagring + 1 måned v. 105 °C	
	1. blanding	2. blanding
	MPa	MPa
MS 0 %	86.7 / 4.7	80.3 / 3.6
MS 5 %	117.0 / 13.3	- / -
MS 20 %	157.3 / 18.7	- / -
MS 25 %	160.5 / 24.9	- / -
MS 30 %	170.1 / 9.3	144.1 / 35.6
C 12,5 %	142.5 / 3.7	- / -
C 25 %	160.5 / 24.9	- / -
C 50 %	153.5 / 13.0	- / -
C 100 %	154.1 / 18.6	- / -

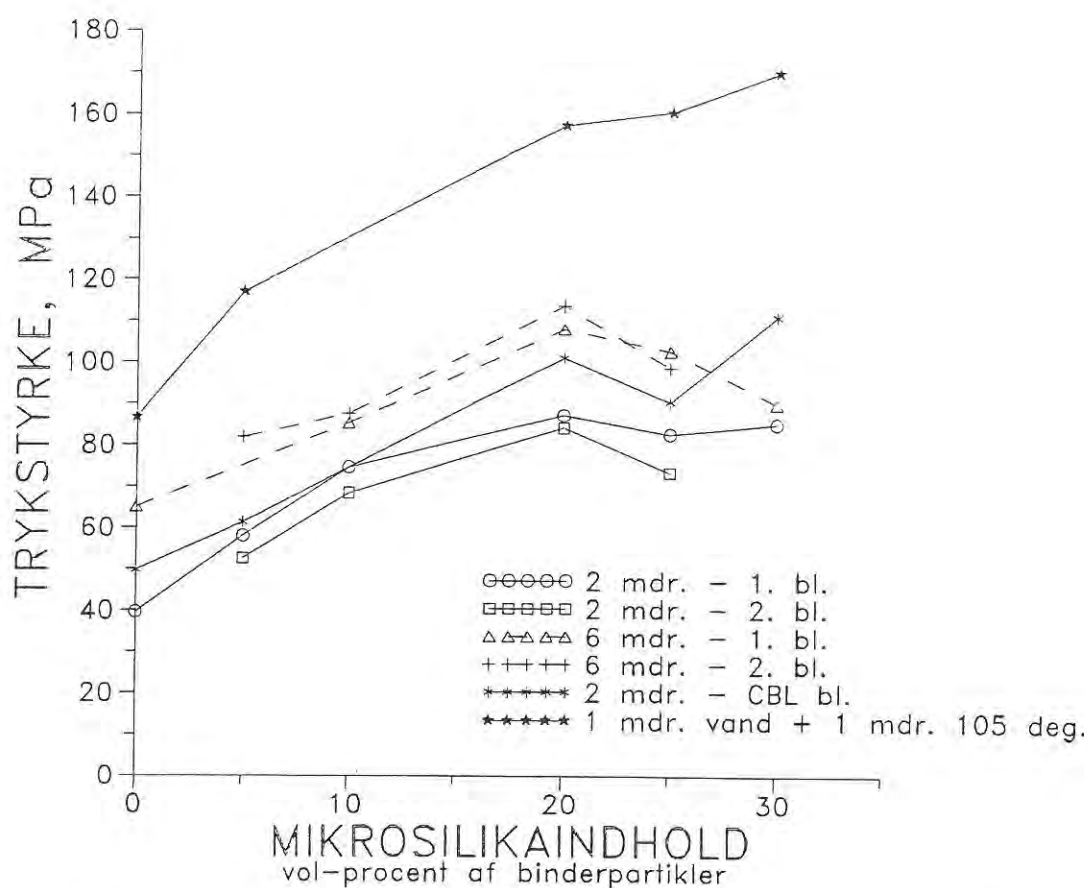
Skema 6.4.4. Gennemsnitsværdier og spredning af trykstyrkeresultater for LCD-mørtel-cylindre, \varnothing 100 mm x 200 mm fremstillet på CBL med henholdsvis varieret indhold af mikrosilika og cement i bindemidlet. MS 0 %, MS 5 % refererer til 0 vol-%, 5 vol-% mikrosilika af det totale partikelvolumen i C 25 %-bindemidler. C 12,5 %, C 25 %.....refererer til 12,5 vol-%, 25 vol-% cement af cement- + flyveaskepartikler i MS 25 %-bindemidler. Alle mørtlerne indeholder 40 vol-% bindemiddel og 60 vol-% kvartssand. Der er angivet resultater for cylindre vandlagret ved ca. 20 °C i 1 måned efterfulgt af udtørring ved 105 °C i 1 måned. For enkelte prøver er der resultater fra 2 blandinger, mens der for de øvrige kun er resultater fra 1 blanding. Resultaterne fra hver blanding er baseret på resultater fra 3 cylindre.

Der er tidligere på CBL foretaget trykstyrkemålinger på LCD-materialer. I skema 6.4.5 er angivet resultater fra tidligere trykstyrkemålinger på LCD-mørtler og -betoner med varieret indhold af stentilslag samt varieret cementindhold i bindemidlet.

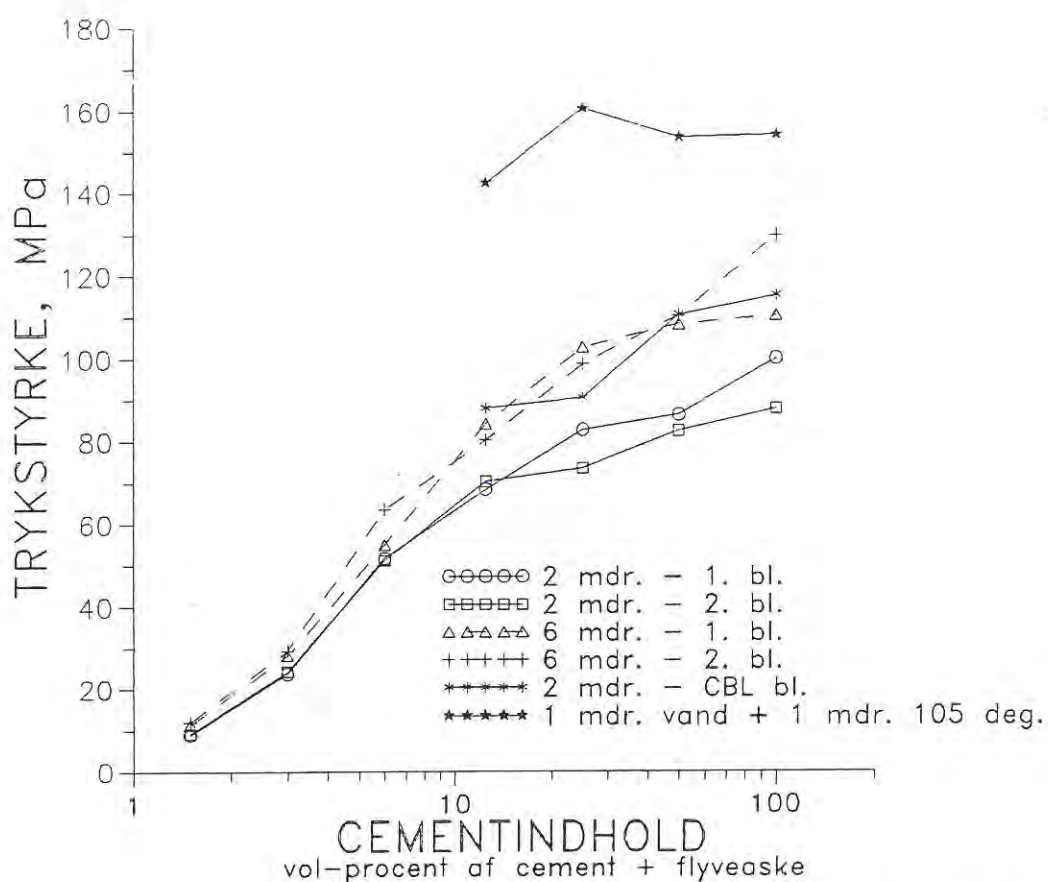
Cementindhold i bindemiddel	Indhold af Hyperit stentilslag, vol-%				
	0 %	30 %	40 %	45 %	50 %
	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa
C 6 %	82.2/10.4 82.1/1.4	84.6/1.7 84.6/4.8	90.4/2.9 95.7/1.8	83.1/12.8 96.2/1.3	93.3/4.8 90.7/7.4
C 12,5 %	124.7/-	134.6/-	-	-	-
C 25 %	104.2/34.2 154.4/10.3	155.5/3.2 154.7/5.3	160.6/7.1 148.1/1.9	131.5/5.5 154.8/7.1	171.4/2.1 163.8/5.2

Skema 6.4.5. Gennemsnitsværdier og spredning af trykstyrkeresultater for LCD-materialer fremstillet tidligere på CBL med h.h.v. varieret indhold af Hyperit stentilslag, 0-50 vol% (0 % = mørtel), og varieret indhold af cement i bindemidlet (6, 12,5 og 25 vol-% af cement + flyveaske). Stentilslaget er sammensat af to fraktioner af Hyperit sten, 5-8 mm og 8-11 mm, h.h.v. 44 vægt-% og 56 vægt-%. Mørteldelen af materialerne indeholder ca. 54 vol-% kvartssand i to fraktioner, 0-¼ mm og ¼-1 mm i vægtforholdet 1:2. Cylindrene har været vandlagret ved ca. 20 °C i ca. 2½ måned, herefter to uger i laboratorieklima og endelig udtørring i 7 dage ved 45 °C. For nogle prøver er der resultater fra 2 blandinger, mens der for andre kun er resultater fra 1 blanding. Resultaterne er angivet i MPa. Yderligere oplysninger findes i /21/.

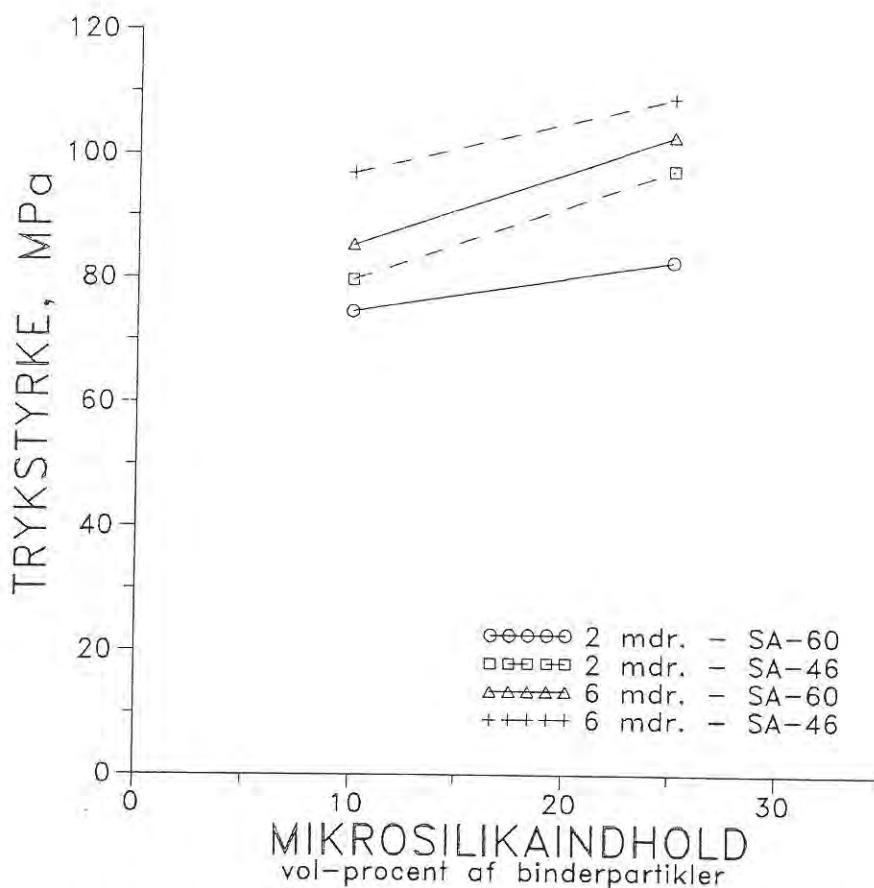
Trykstyrkeresultaterne er optegnet i figurerne 6.4.1 - 6.4.4.



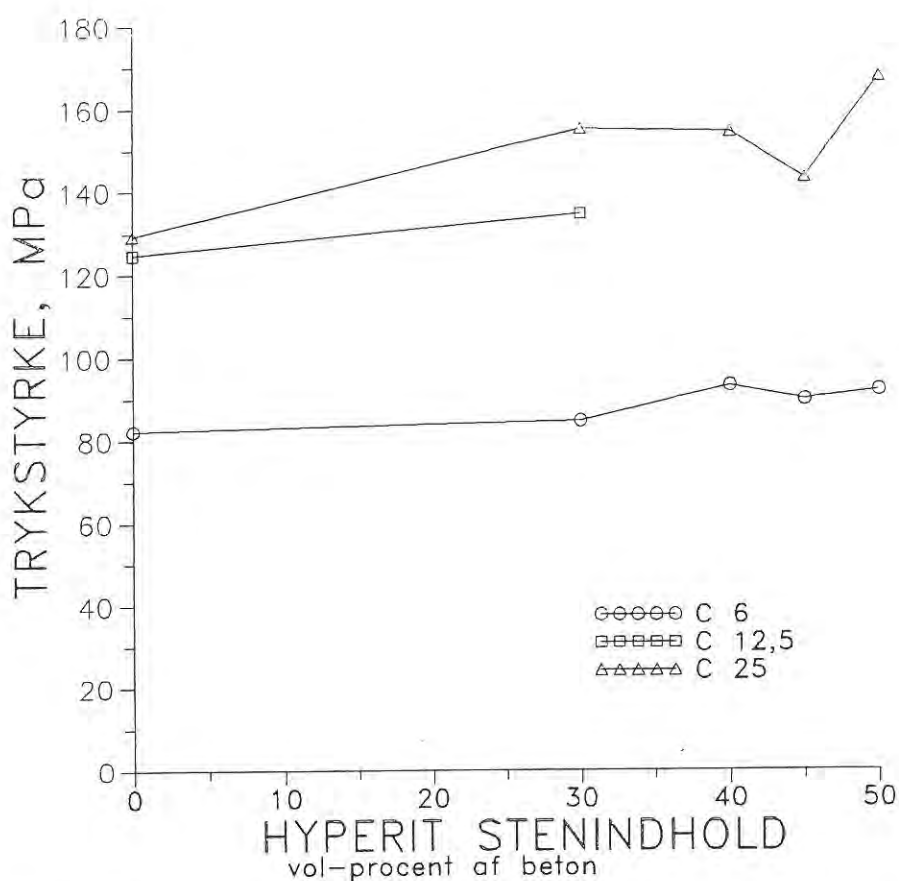
Figur 6.4.1. Gennemsnitsværdier af trykstyrkeresultater for LCD-mørtler med varieret indhold af mikrosilika i bindemidlet. Mørtlerne indeholder 25 vol-% cement af cement + flyveaske. Bindemidlet udgør 40 vol-% af mørtlerne, undtagen for MS-0%, hvor bindemidlet udgør 40,4 vol-%. På figuren er angivet trykstyrkeresultater for såvel mørtler, der har været lagret i vand ved ca. 20 °C i h.h.v. 2 og 6 måneder og for mørtler, der har været lagret i vand ved ca. 20 °C i 1 måned efterfulgt af udtørring ved 105 °C i 1 måned. Resultaterne er baseret på målinger fra 3 cylindre.



Figur 6.4.2. Gennemsnitsværdier af trykstyrkeresultater for LCD-mørtler med varieret indhold af cement i bindemidlet. Mørtlerne indeholder 25 vol-% mikrosilika af det totale partikelvolumen i bindemidlet. Bindemidlet udgør 40 vol-% af mørtlerne. På figuren er angivet trykstyrkeresultater for såvel mørtler, der har været lagret i vand ved ca. 20 °C i h.h.v. 2 og 6 måneder og for mørtler, der har været lagret i vand ved ca. 20 °C i 1 måned efterfulgt af udtørring ved 105 °C i 1 måned. Resultaterne er baseret på målinger fra 3 cylindre.



Figur 6.4.3. Gennemsnitsværdier af trykstyrkeresultater for LCD-mørtler med varieret indhold af mikrosilika i bindemidlet samt varieret indhold af kvartssand. Mørtlerne indeholder 25 vol-% cement af cement + flyveaske. Mikrosilikaindholdet udgør h.h.v. 10 vol-% og 25 vol-% af binderpartiklerne. Kvartssandet udgør h.h.v. 46 vol-% og 60 vol-% af mørtlerne. På figuren er angivet trykstyrkeresultater for mørtler, der har været lagret i vand ved ca. 20 °C i h.h.v. 2 og 6 måneder. Resultaterne er baseret på målinger fra 3 cylindre.



Figur 6.4.4. Gennemsnitsværdier af trykstyrkeresultater for LCD-materialer med varieret indhold af Hyperit stentilslag og varieret cementindhold i bindemidlet. Stentilslaget er sammensat af to fraktioner af Hyperit sten, 5-8 mm og 8-11 mm, h.h.v. 44 vægt-% og 56 vægt-%. Mørteldelen af materialerne indeholder ca. 54 vol-% kvartssand i to fraktioner, 0-¼ mm og ¼-1 mm i vægtforholdet 1:2. Mørtlerne indeholder 25 vol-% mikrosilika af det totale partikelvolumen i bindemidlet. Cylindrene har været lagret i vand ved ca. 20 °C i ca. 2½ måned, herefter to uger i laboratorieklima og endelig udtørring i 7 dage ved 45 °C.

6.4.2. Diskussion af usikkerheder ved forsøget.

Trykstyrkeresultaterne er behæftet med måleusikkerhed samt usikkerhed p.g.a. naturlig variation m.h.t. homogenitet indenfor blandinger og mellem blandinger.

Ved trykstyrkemålingerne af egne fremstillede LCD-mørtler viste det sig, at der var en uforholdsmæssig stor spredning på resultaterne. Selv om spredningen ikke gik igen ved andre forsøg fra udstøbningerne, f.ex. elasticitetsmodul og udtørringssvindforsøg, blev udvalgte blandinger gentaget på CBL, hvor personale med kendskab til Densit®-materialer forestod blanding og udstøbning. Herved kunne eventuelle spredninger p.g.a. manglende erfaring med blanding og udstøbning hindres. Imidlertid kunne der også iagttages store spredninger på trykstyrkeresultaterne for flere af LCD-mørtlerne fremstillet på CBL.

Der haves formodning om at måleusikkerheden ved trykstyrkemålingen ikke er ubetydelig især i højstyrkeområdet. Måleusikkerheden er ikke kvantiseret.

6.4.3. Diskussion af forsøgsresultater.

Mørtlerne med varieret mikrosilikaindhold i bindemidlet, skema 6.4.1 & 6.4.3 og figur 6.4.1, ses i grove træk at have stigende trykstyrke med et øget indhold af mikrosilika. Ved et indhold af mikrosilika på mere end 20 vol-% af binderpartiklerne kan der ikke på baggrund af eksisterende resultater siges om styrken stiger eller falder.

Øget styrke med et øget indhold af mikrosilika indtil en vis grænse kan forklares dels ud fra den langt tættere struktur, der opnås ved tilsætning af mikrosilika til veldispergerede systemer, den såkaldte fillereffekt, og dels ud fra en eventuel puzzolaneffekt. Under antagelse af maksimal hydratisering af cementen og maksimal reaktion af mikrosilika og calciumhydroxid omsættes al mikrosilikaen kun i blandingen med 5 vol-% mikrosilika af binderpartiklerne, MS 5 %. I de øvrige systemer resterer fra 36,7 % til 98,8 % af det oprindelige mikrosilikaindhold. I de fleste systemer kan cementen hydratisere fuldstændig, og det er da cementindholdet, der er begrænsende for puzzolanreaktionen, mens det for de cementrige systemer, C 50 % og C 100 %, er vandindholdet, der er begrænsende for puzzolanreaktionen. Se beregninger i appendix. Det er vanskeligt at kvantisere bidraget til styrkeforøgelse fra h.h.v. fillereffekt og puzzolaneffekt. En erstatning af reaktive ultrafine partikler med ikke-reaktive partikler af samme form og størrelse for herved at adskille fillereffekt og puzzolaneffekt kan indebære vanskeligheder, idet overfladefysiske egenskaber kan variere for de to typer partikler og derved evt. påvirke partikelpakning og vedhæftning til cementhydratiseringsprodukter.

Der ses fra egne trykstyrkeresultater en styrkeforøgelse fra 2 til 6 måneders lagring - af størrelsesordenen ca. 55 - 65 % af 2 mdr.'s styrken for de mikrosilikafattige systemer, og af størrelsesordenen ca. 20 - 35 % af 2 mdr.'s styrken for mørtlerne med h.h.v. 10, 20 og 25 vol-% mikrosilika af binderpartiklerne. MS 30 % har en styrkeforøgelse på kun ca. 5 % af 2 mdr.'s styrken. Der er ingen dobbeltbestemmelse fra 2 forskellige blandinger for MS 30 %.

Styrkeforøgelsen ved at udtørre materialerne med varieret mikrosilikaindhold er imidlertid noget større - af størrelsesordenen ca. 60 - 90 % af 2 mdr.-styrken. Denne styrkeforøgelse kan tilskrives dels øget modenhed p.g.a. accelereret hærdning ved 105 °C, og dels materialernes fugttilstand. Ved udtørring kan der forekomme trykkræfter i såvel længde- som tværretninger af cylinderen, der modsvarer trækkræfter, der opbygges i porevæsken. Trykkræfterne i længderetningen betyder, at cylinderen er påført trykspænding, og at der

kan påføres mindre ydre trykspænding inden trykbrudstyrken er nået. Modsat virker trykkræfterne i tværretningerne stabiliserende, så cylinderen kan optage større trykspændinger inden brud. Endelig kan fjernelse af vand fra cylinderen bevirke stærkere indre kontakt i materialet, f.ex. p.g.a. reduceret disjoining pressure, således at større ydre trykkræfter er nødvendige for at opnå brud.

Direkte sammenligninger mellem trykstyrkeresultaterne af de udtørrede mørtelcylindre skal foretages under forbehold for, at cylindrene ikke har samme vandmætningsgrader. Vasketransporten foregår langsommere i de tætte, finporøse materialer end i de grovporøse materialer.

Mørtlerne med varieret cementindhold i bindemidlet, skema 6.4.2 & 6.4.3 og figur 6.4.2, ses at have stigende trykstyrke med et øget indhold af cement i finpartikeldelen i bindemidlet. Stigning i trykstyrken med cementindholdet er ikke markant for de cementrige mørtler med 25 vol-% cement af cement + flyveaske eller mere - der kan anes en svag stigning i 2 måneders trykstyrken med øget cementindhold.

Med et øget indhold af cement bidrages med en større mængde hydratiseringsprodukter, der giver en finporøs struktur med stærke grænsezoner. Mørtlerne med 50 vol-% og 100 vol-% cement af cement + flyveaske indeholder ikke tilstrækkeligt vand til fuldstændig hydratisering af cementen. De resterende uhydratiserede cementpartikler vil da virke som stive partikler svarende til de øvrige fine partikler, men antagelig med stærkere grænsezoner til hydratiseringsprodukterne. Der er således i f.ex. C 50 % og C 100 % praktisk taget samme mængde hydratiseringsprodukter ved fuldstændig hydratisering, og styrkerne vil da være af samme størrelsesorden. Imidlertid er hydratiseringsprodukterne fordelt mere homogent i C 100 % end i C 50 %, og en større andel af grænsezonerne er antageligt stærkere p.g.a. kemiske bindinger mellem det uhydratiserede cement og hydratiseringsprodukterne i forhold til grænsezonerne mellem flyveaske og hydratiseringsprodukter.

Der ses en styrkeforøgelse fra 2 til 6 måneders lagring - af størrelsesordenen ca. 20 - 35 % af 2 mdr.'s styrken for de fleste blandinger. Som for LCD-mørtlerne med varieret mikrosilikaindhold, er der for LCD-mørtlerne med varieret cementindhold en betydelig styrkeforøgelse for prøver i tør tilstand i forhold til prøver i vandmættet tilstand. Således er niveauet for trykstyrken af cementrige mørtler, C 12,5 % - C 100 %, lagret 1 mdr. i vand ved 20 °C og udtørret 1 mdr. ved 105 °C, omkring 140 - 160 MPa. Styrkeforøgelse ved at udtørre cylindrene kan antagelig øges ved at anvende stærkt tilslag som f.ex. bauxit, i stedet for kvartssand, som er benyttet her. Herved er der mulighed for bedre udnyttelse af bindemidlets styrkeforøgelse, jvnf. endvidere kapitel 3.6.

Styrkeforøgelsen p.g.a. udtørring kan betragtes som en ekstra styrkereserve for konstruktionerne, idet de fleste konstruktioner undergår en vis udtørring i deres levetid. Hvis den øgede indre kontakt p.g.a. reduceret disjoining pressure ved udtørring er en irreversibel proces, betyder det en permanent styrkeforøgelse af materialet, hvis det én gang har været udtørret. En nærmere kvantisering af bidraget til styrkeforøgelse udelukkende fra fugttilstanden er ikke foretaget i projektet.

Tidligere resultater af styrkemålinger på CBL af LCD-materialer med varieret cementindhold i bindemiddel og varieret indhold af stentilslag viser, at man kan opnå styrkeforøgelse ved tilsætning af en større stenmængde - op til 50 vol-% sten er undersøgt - til stærke bindemidler som C 25 %. I svage bindemidler, C 6 %, er der ikke markant forskel på styrken i materialer med varieret stenindhold ved stort stenindhold. Resultaterne er illustreret i figur 6.4.3.

6.5. Elasticitetsmodul.

Et materiales stivhed, udtrykt ved elasticitetsmodulet, er en vigtig egenskab i forbindelse med konstruktionsdesign, idet f.ex. udbøjning, styrke, svind er bestemt af bl.a. stivheden. Elasticitetsmodulet defineres som proportionalitetsfaktoren mellem spænding og tøjning i det elastiske område. En stor værdi af elasticitetsmodulet svarer til stor stivhed.

I forsøget bestemmes det dynamiske E-modul, E-dyn, indirekte ved måling af lydhastighed gennem mørtelcylindre. Påvirkningen påføres svarende til frekvensen 54 kHz. Påvirkningen er lille - svarende til begyndelsen af en arbejdscurve - p.g.a. en lille amplitude.

Elasticitetsmodulet af et kompositmateriale er bestemt af sammensætningen af delmaterialerne og de enkelte delmaterials elasticitetsmodul, dvs. volumenandel og stivhed af partikler og matrice. Kompositmaterialets stivhed øges med øget bindemiddelstivhed og med øget stivhed af tilslaget. Elasticitetsmodulet for cementbaserede bindemidler afhænger af faktorer som f.ex. cementindhold, alder, struktur samt mængde og stivhed af de enkelte komponenter. Bindemidlets elasticitetsmodul stiger med bindemidlets alder, med øget cementindhold under forudsætning af, at mængden af hydratiseringsprodukter er proportional med cementmængden, og med øget mængde finporøs struktur, som kan opnås ved en kombination af en stor mængde hydratiseringsprodukter og en tæt partikelpakning. Arten samt mængden af tilslag påvirker kompositmaterialets elasticitetsmodul p.g.a. forskellig stivhed for forskellige tilslagstyper. Da tilslag oftest har større stivhed end bindemidlet, vil et øget indhold af tilslag bevirke øget stivhed af kompositmaterialet indtil en vis grænse af tilslagsmængde, hvor kompositmaterialet får indre strukturfejl, f.ex. i grænsezoner, jvnf. endvidere Bache /3/.

Det dynamiske E-modul er i dette projekt bestemt som funktion af hydratiseringstiden for LCD-mørtler med forskellige bindemiddelsammensætninger - og dermed forskellige strukturer. De analyserede mørtler indeholder samme volumenandel sand, med få undtagelser, og en evt. forskel i dynamisk E-modul kan da tilskrives forskelle i strukturer, hydratiseringsprodukter eller grænsezoner omkring sandpartiklerne. Ud over at få kendskab til LCD-prøvernes elasticitetsmodul, fås endvidere kendskab til prøvernes volumen og densitet samt en evt. ændring af disse med tiden.

Formålet med at bestemme LCD-materialernes dynamiske E-modul er, at

- 1) Undersøge effekten af bindemiddelsammensætningen.
Mikrosilikaandholdet varieres mellem 0 % og 30 % af binderpartiklerne i blandinger med 25 vol-% cement af cement + flyveaske. MS 0 % - 30 % (for C 25 %). Cementindholdet varieres mellem 1,5 vol-% og 100 vol-% af cement + flyveaske i blandinger med 25 vol-% mikrosilika. C 1,5 % - 100 % (for MS 25 %).
- 2) Undersøge effekten af hydratiseringstid.
- 3) Undersøge effekt af volumenindhold af tilslag. To volumenindhold af tilslag er undersøgt.

6.5.1. Forsøgsbeskrivelse.

Det dynamiske E-modul er en funktion af lydets hastighed gennem prøven og prøvens densitet.

E-dyn beregnes som:

$$E_{\text{dyn}} = v^2 \cdot \rho = \left(\frac{l}{t}\right)^2 \cdot \rho$$

v = lydhastighed

ρ = prøveemnets densitet

l = cylinderens længde

t = lydbølgernes gennemgangstid

Udstyr.

Til måling af lydhastighed gennem cylindrene er anvendt et CNS Electronic Pundit-ultralyds-måleapparat fra Institutet for Bygningsteknik på AUC. Ved forsøget er anvendt frekvensen $f = 54 \text{ kHz}$. For de pågældende materialer, hvor lydhastigheden, v , er ca. 4000 - 5000 m/sek, kan bølgelængden bestemmes, $\lambda \approx 70 - 90 \text{ mm}$ ($v = \lambda f$). Ved valg af frekvens skal opnås en stor bølgelængde i forhold til partiklerne, der indgår i materialet, men samtidig en lille bølgelængde i forhold til prøveemnets størrelse.

Til vejning af cylindrene h.h.v. over og under vand er benyttet en digitalvægt, der angiver massen med 1 g nøjagtighed. Enkelte vejninger over vand er sket på en vægt, der angiver massen med 0,1 g nøjagtighed.

Prøver.

Dynamisk E-modul er bestemt på LCD-mørtler med varieret cementindhold i finpartikel delen og med varieret mikrosilika indhold. Der er benyttet kvartssand i alle mørtlerne. Mørtelcylindre af følgende mørtelblandinger er analyseret: C 1,5 %, C 3 %, C 6 %, C 12,5 %, C 25 %, C 50 %, C 100 %, MS 0 %, MS 5 %, MS 10 % (SA = 46 % & SA = 60 %), MS 20 %, MS 25 % (SA = 46 % & SA = 60 %) og MS 30 %.

Dynamisk E-modul bestemmes på mørtelcylindre med diameter 100 mm og højde 200 mm. For de fleste blandinger er fremstillet 2 satse med 9 stk. $\varnothing 100 \times 200 \text{ mm}$ cylindre af hver blanding.

Fremstillingsprocedure for mørtelcylindrene er beskrevet i kapitel 5, og blanderecepter findes i bilag.

Fremgangsmåde.

Første E-dyn-bestemmelse er foretaget umiddelbart efter afformning, og E-dyn-bestemmelser er derefter foretaget med passende tidsintervaller. E-modulet ændrer sig mest i begyndelsen i takt med hydratiseringshastigheden, hvorfor målingerne foretages med korte tidsintervaller i begyndelsen - dage/uger. Af praktiske årsager har det ikke været muligt at bestemme cylindrenes E-modul dagligt i den først uge, hvor der sker store ændringer.

Indtil trykprøvningen af 3 cylindre fra hver sats efter 2 mdr.'s vandlagring v. 20 °C, er E-dyn bestemt for alle 9 cylindre i hver sats, og herefter for de resterende 6 cylindre.

Bestemmelse af E-dyn omfatter dels bestemmelse af cylindrenes densitet og dels bestemmelse af lydhastighed gennem cylindrene. Densiteten bestemmes ved vejning i vandmættet, overfladetør tilstand over og under vand. Målingerne foregår ved ca. 20 °C. Efterfyldning af vandbeholderen med vand med en anden temperatur er så vidt muligt foregået efter vejning, så vandet har kunnet akklimatisere inden næste vejning. Hvis påfyldning under vejningen af cylindrene har været nødvendig, er så lidt vand som muligt tilført.

Ved måling af lydhastigheden gennem en cylinder, sendes lydimpulser gennem cylinderen, og den tid, lydimpulsen er om at vandre gennem cylinderen, registreres. For at overføre lydenergien, er det nødvendigt at etablere kontakt mellem lydhovederne, sender + modtager, og cylinder ved at påsmøre kontaktstof - Bentonitpasta. Der foretages dobbeltbestemmelse af lydhastigheden.

6.5.2. Forsøgsresultater.

I figurerne 6.5.1 - 6.5.9 er optegnet dynamisk E-modul som funktion af tiden, dvs. alder af prøverne.

Figureerne 6.5.1 - 6.5.2 viser dynamisk E-modul for mørtelcylindre med varieret mikrosilikaindhold i bindemidlet fra h.h.v. blandingsserie 1 og 2. I figurerne 6.5.3 og 6.5.4 er vist variationsbredden for E-dyn-resultaterne fra de 2 forskellige blandingsserier for prøver med varieret mikrosilikaindhold i bindemidlet. Af hensyn til overskueligheden er variationsbredderne optegnet i to figurer.

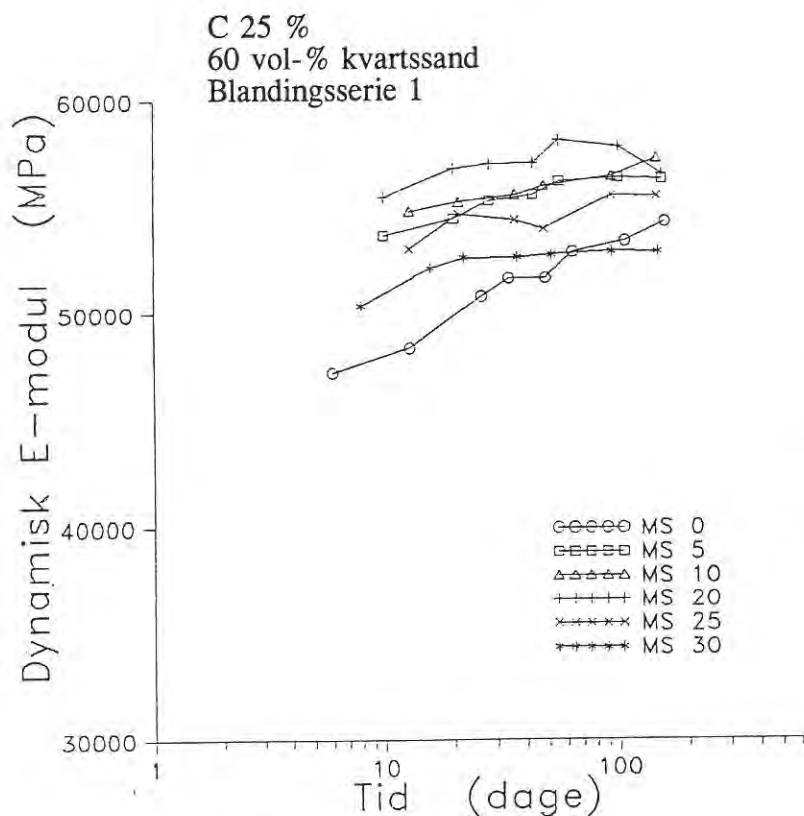
Figureerne 6.5.5 - 6.5.6 viser dynamisk E-modul for mørtelcylindre med varieret cementindhold i bindemidlet fra h.h.v. blandingsserie 1 og 2. I figurerne 6.5.7 - 6.5.8 er vist variationsbredden for E-dyn-resultaterne fra de 2 forskellige blandingsserier for prøver med varieret cementindhold i bindemidlet.

Figur 6.5.9 viser dynamisk E-modul for mørtelcylindre med varieret mikrosilikaindhold i bindemidlet og varieret sandindhold fra blandingsserie 1.

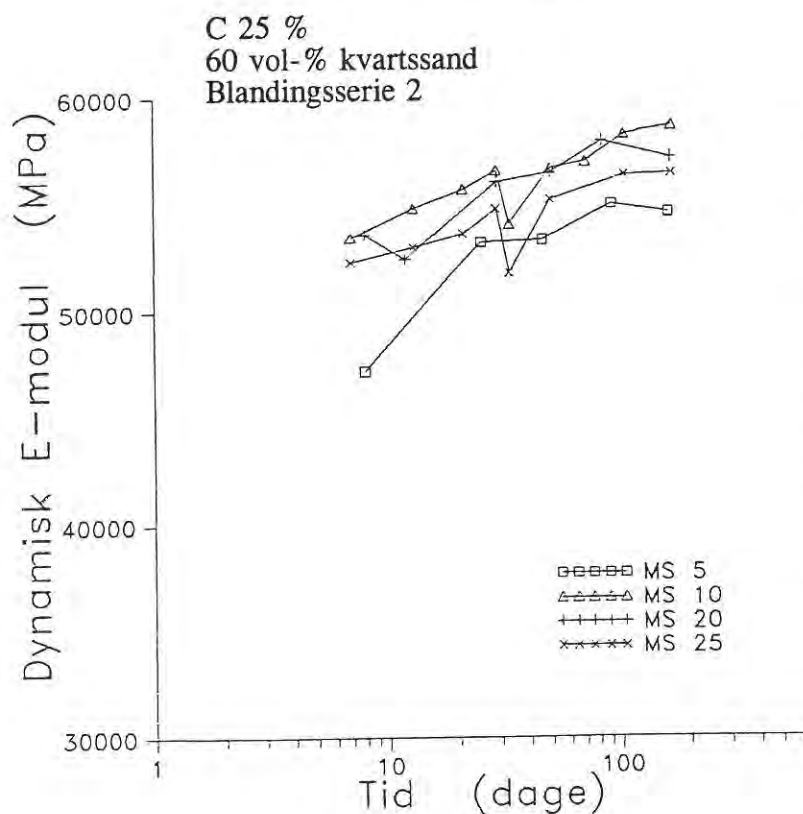
De til figurerne 6.5.1 - 6.5.9 svarende gennemsnitsresultater for E-dyn samt spredninger er vist i bilag. Her ses ligeledes gennemsnitsværdier for volumen og densitet samt spredninger målt på cylindrene. Volumen- og densitets-resultaterne er i bilaget optegnet i figurer.

I skema 6.5.1 er vist enkeltresultater af E-dyn for LCD-mørtelcylindre fremstillet i projektet på CBL målt inden trykprøvning. Resultaterne refererer dels til mørtelcylindre, der har været vandlagret i 2 mdr. og dels til mørtelcylindre, der har været vandlagret i 1 mdr. efterfulgt af udtørring i 1 mdr. ved 105 °C.

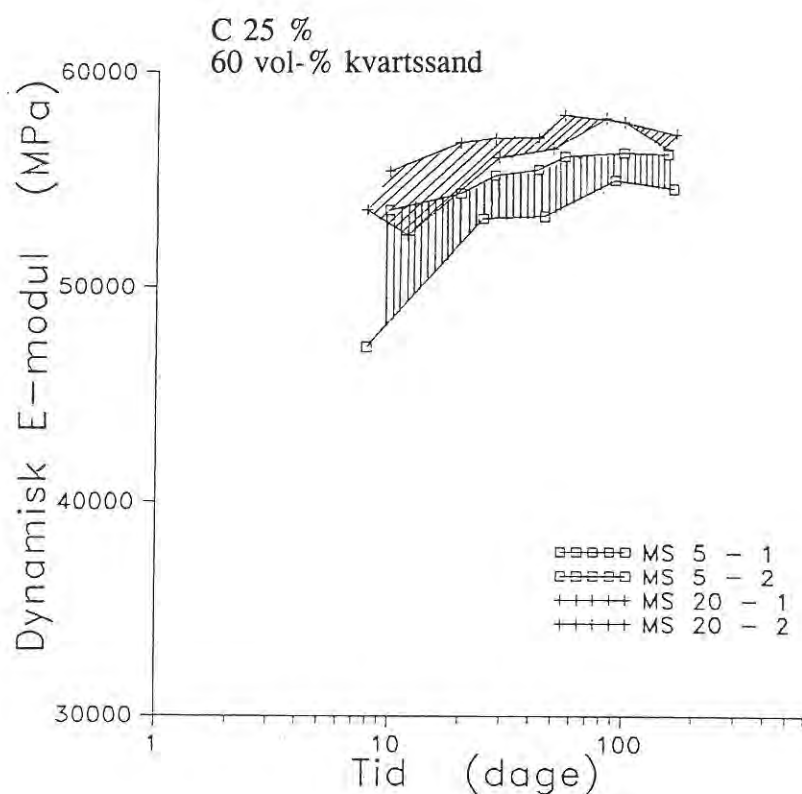
Blandt de mange resultater der foreligger fra forsøg på CBL fra patentansøgning af LCD-materialer, er udvalgt E-modul-resultater for LCD-mørtler med varieret cementindhold samt E-modul-resultater for betoner med dels varieret cementindhold og dels varieret indhold af tilslag fra 0 % - 50 % af totalvolumenet. Resultaterne er vist i skemaerne 6.5.2 og 6.5.3.



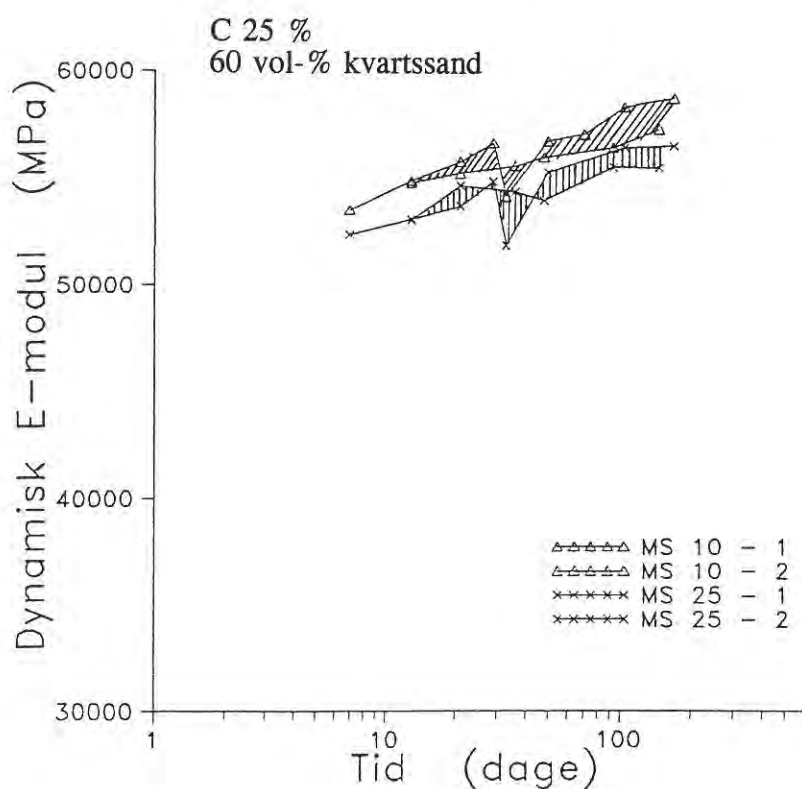
Figur 6.5.1. Dynamisk elasticitetsmodul som funktion af hydratiseringstid for LCD-mørtelcylindre, \varnothing 100 mm x 200 mm, fra blandingsserie 1 med varieret indhold af mikrosilika i bindemidlet. MS 0 %, MS 5 % refererer til 0 vol-%, 5 vol-%... mikrosilika af det totale partikelvolumen i binderen. Cementen udgør 25 vol-% af cement + flyveaske. Mørtlerne indeholder 60 vol-% kvartssand og 40 vol-% bindemiddel. (MS 0 %: 59,6 vol-% sand og 40,4 vol-% bindemiddel). Cylindrene har under hele forsøget været vandlagret ved ca. 20 °C. Figuren viser gennemsnitsværdier baseret på målinger fra 9 cylindre indtil hydratiseringstid = 2 mdr., hvorefter gennemsnitsværdierne er baseret på målinger fra 6 cylindre.



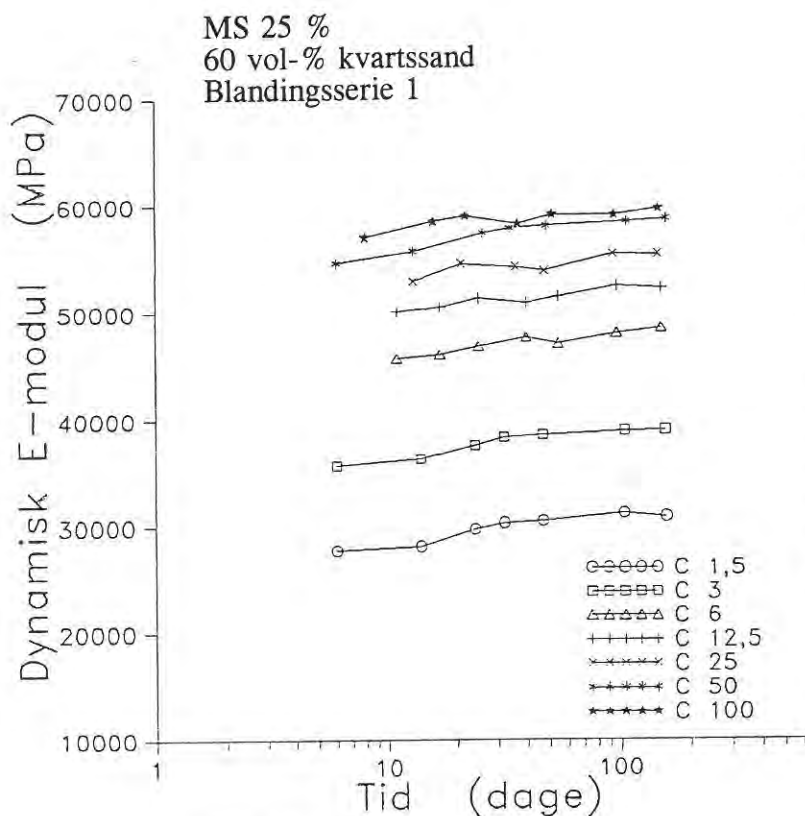
Figur 6.5.2. Dynamisk elasticitetsmodul som funktion af hydratiseringstid for LCD-mørtelcylindre, \varnothing 100 mm x 200 mm, fra blandingsserie 2 med varieret indhold af mikrosilika i bindemidlet. MS 5 %, MS 10 % refererer til 5 vol-%, 10 vol-%... mikrosilika af det totale partikelvolumen i binderen. Cementen udgør 25 vol-% af cement + flyveaske. Mørtlerne indeholder 60 vol-% kvartssand og 40 vol-% bindemiddel. (MS 0 %: 59,6 vol-% sand og 40,4 vol-% bindemiddel). Cylindrene har under hele forsøget været vandlagret ved ca. 20 °C. Figuren viser gennemsnitsværdier baseret på målinger fra 9 cylindre indtil hydratiseringstid = 2 mdr., hvorefter gennemsnitsværdierne er baseret på målinger fra 6 cylindre.



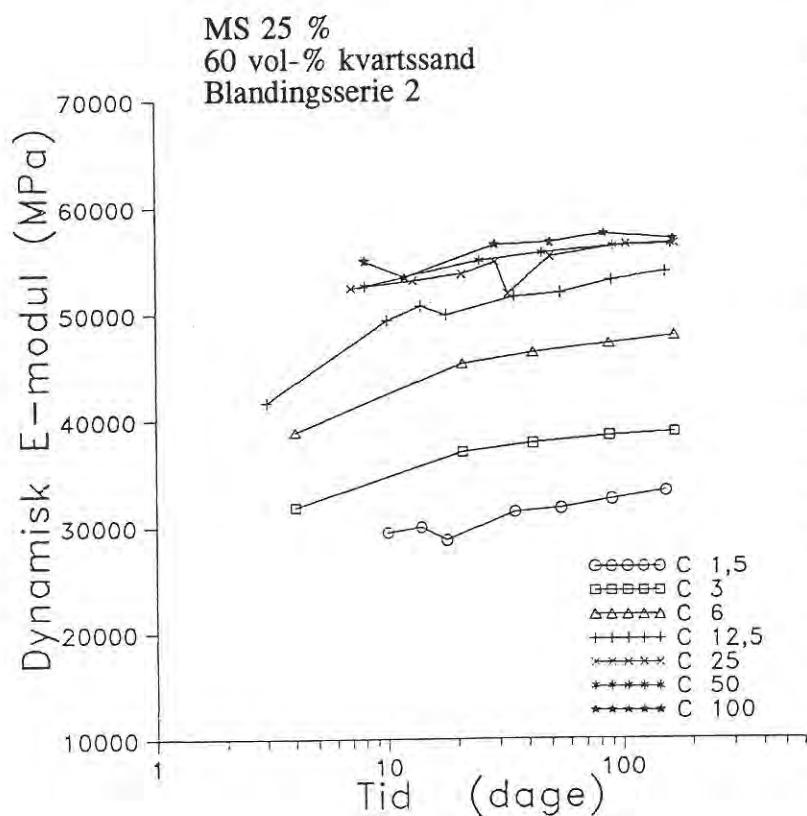
Figur 6.5.3. Forskel mellem E-dyn-resultater fra de to blandings-serier, 1 og 2 for prøver med varieret mikrosilikaindhold. Cementen udgør 25 vol-% af cement + flyveaske. Mørtlerne indeholder 60 vol-% kvartssand. Forskellen mellem resultater fra blandingerne er skraveret. Resultaterne svarer til resultater i figurerne 6.5.1 og 6.5.2.



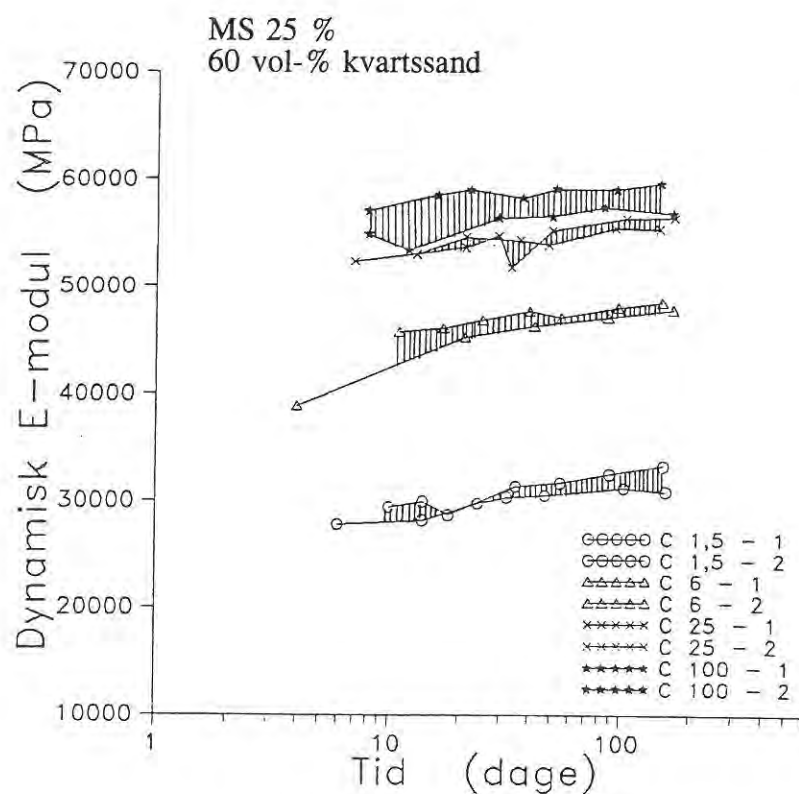
Figur 6.5.4. Forskel mellem E-dyn-resultater fra de to blandings-serier, 1 og 2 for prøver med varieret mikrosilikaindhold. Cementen udgør 25 vol-% af cement + flyveaske. Mørtlerne indeholder 60 vol-% kvartssand. Forskellen mellem resultater fra blandingerne er skraveret. Resultaterne svarer til resultater i figurerne 6.5.1 og 6.5.2.



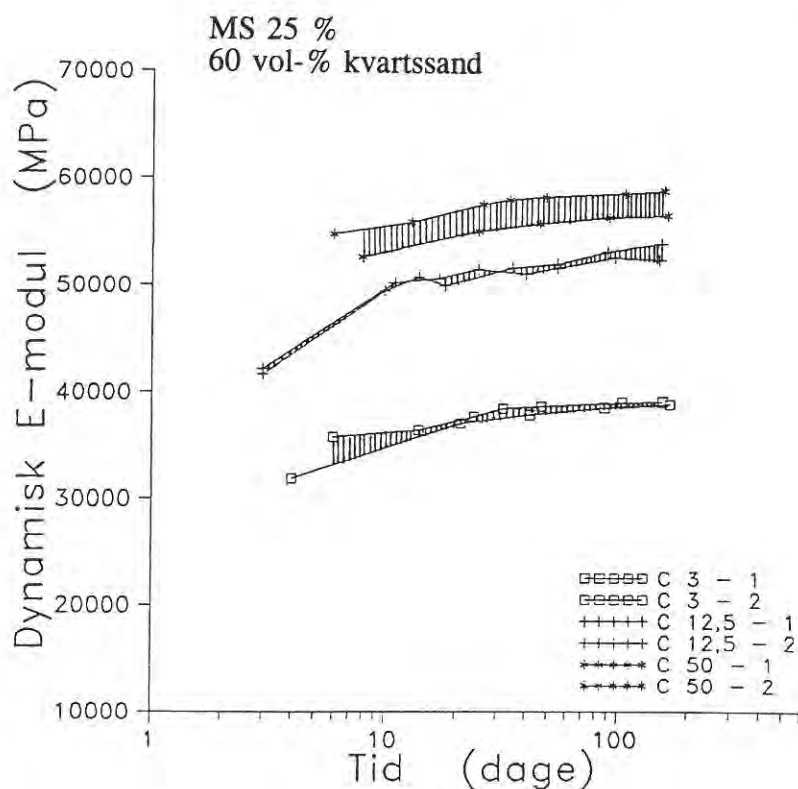
Figur 6.5.5. Dynamisk elasticitetsmodul som funktion af hydratiseringstid for LCD-mørtelcylindre, \varnothing 100 mm x 200 mm, fra blandingsserie 1 med varierende cementindhold i bindemidlet. C 1,5 %, C 3 % refererer til 1,5 vol-%, 3 vol-%... cement af cement + flyveaske i bindemidlet. Mikrosilika udgør 25 vol-% af binderpartiklerne. Mørtlerne indeholder 60 vol-% kvartssand og 40 vol-% bindemiddel. Cylindrene har under hele forsøget været vandlagret ved ca. 20 °C. Figuren viser gennemsnitsværdier baseret på målinger fra 9 cylindre indtil hydratiseringstid = 2 mdr., hvorefter gennemsnitsværdierne er baseret på målinger fra 6 cylindre.



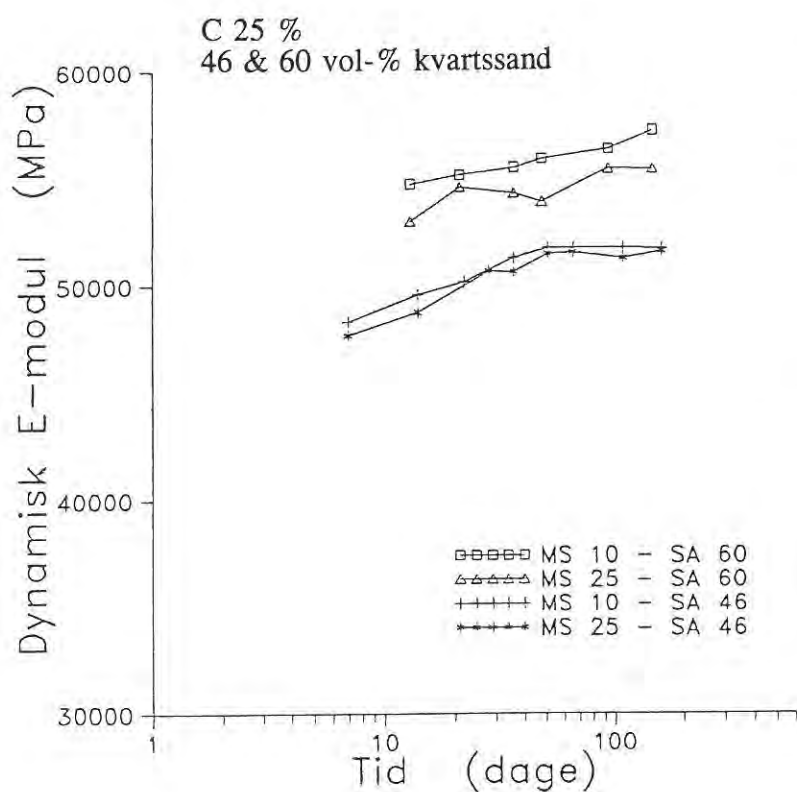
Figur 6.5.6. Dynamisk elasticitetsmodul som funktion af hydratiseringstid for LCD-mørtelcylindre, \varnothing 100 mm x 200 mm, fra blandingsserie 2 med varierende cementindhold i bindemidlet. C 1,5 %, C 3 % refererer til 1,5 vol-%, 3 vol-%... cement af cement + flyveaske i bindemidlet. Mikrosilika udgør 25 vol-% af binderpartiklerne. Mørtlerne indeholder 60 vol-% kvartssand og 40 vol-% bindemiddel. Cylindrene har under hele forsøget været vandlagret ved ca. 20 °C. Figuren viser gennemsnitsværdier baseret på målinger fra 9 cylindre indtil hydratiseringstid = 2 mdr., hvorefter gennemsnitsværdierne er baseret på målinger fra 6 cylindre.



Figur 6.5.7. Forskel mellem E-dyn-resultater fra de to blandings-serier, 1 og 2 for prøver med varieret cementindhold. Mikro-silika udgør 25 vol-% af binder-partiklerne. Mørtlerne indeholder 60 vol-% kvartssand. Forskellen mellem resultater fra blandingerne er skraveret. Resultaterne svarer til resultater i figurerne 6.5.5 og 6.5.6.



Figur 6.5.8. Forskel mellem E-dyn-resultater fra de to blandings-serier, 1 og 2 for prøver med varieret cementindhold. Mikro-silika udgør 25 vol-% af binder-partiklerne. Mørtlerne indeholder 60 vol-% kvartssand. Forskellen mellem resultater fra blandingerne er skraveret. Resultaterne svarer til resultater i figurerne 6.5.5 og 6.5.6.



Figur 6.5.9. Dynamisk elasticitetsmodul som funktion af hydratiseringstid for LCD-mørtelcylindre, \varnothing 100 mm x 200 mm, fra blandingsserie 1 med varieret indhold af mikrosilika i bindemidlet og varieret sandindhold. Cementen udgør 25 vol-% af cement + flyveaske. Mørtlerne indeholder h.h.v. 46 vol-% kvartssand og 60 vol-% kvartssand. Mikrosilikaindholdet udgør h.h.v. 10 vol-% og 25 vol-% af binderpartiklerne. Cylindrene har under hele forsøget været vandlagret ved ca. 20 °C. Figuren viser gennemsnitsværdier baseret på målinger fra 9 cylindre indtil hydratiseringstid = 2 mdr., hvorefter gennemsnitsværdierne er baseret på målinger fra 6 cylindre.

Blanding	E-dyn, 2 mdr. vandlagring		E-dyn, 1 mdr. vandlagring + 1 mdr. v. 105 °C	
	1. blanding	2. blanding	1. blanding	2. blanding
	MPa	MPa	MPa	MPa
MS 0 %	51876 / 223	53710 / 374	45407 / 345	48726 / 1011
MS 5 %	53279 / 534	- / -	50260 / 664	- / -
MS 20 %	57925 / 331	- / -	57414 / 277	- / -
MS 25 %	54696 / 1385	- / -	53929 / 1718	- / -
MS 30 %	53665 / 427	55499 / 513	55509 / 950	54896 / 684
C 12,5 %	52708 / 251	- / -	51125 / 1023	- / -
C 25 %	54696 / 1385	- / -	53929 / 1718	- / -
C 50 %	54338 / 1310	- / -	50763 / 604	- / -
C 100 %	55804 / 1349	- / -	57186 / 1716	- / -

Skema 6.5.1. Enkeltresultater af dynamisk E-modul samt spredning for LCD-mørtel-cylindre, ø 100 mm x 200 mm, fremstillet på CBL målt inden trykprøvning. Resultaterne refererer dels til mørtelcylindre, der har været vandlagret i 2 mdr. og dels til mørtelcylindre, der har været vandlagret i 1 mdr. efterfulgt af udtørring i 1 mdr. ved 105 °C. MS 0 %, MS 5 %, ..., refererer til 0 vol-%, 5 vol-%, ..., mikrosilika af det totale partikelvolumen i bindemidlet (C 25 %), og C 12,5 %, C 25 %, ..., refererer til 12,5 vol-%, 25 vol-%, ..., cement af cement + flyveaske i bindemidlet (MS 25 %). Alle mørtlerne indeholder 40 vol-% bindemiddel og 60 vol-% kvartssand. Resultaterne er baseret på målinger af 3 cylindre. Resultaterne er angivet i MPa.

Cementindhold i bindemiddel	Indhold af Hyperit stentilslag, vol-%				
	0 %	30 %	40 %	45 %	50 %
	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa
C 6 %	41414	46583 50535	69682 64453	70303	72358
C 12,5 %	40526	-	-	74042	-
C 25 %	37274 36250	55633 67506	56505	53642	65446

Skema 6.5.2. Gennemsnitsværdier af dynamisk E-modul for LCD-materialer fremstillet tidligere på CBL med h.h.v. varieret indhold af Hyperit stentilslag, 0-50 vol% (0 % = mørtel) og varieret indhold af cement i bindemidlet (6, 12,5 og 25 vol-% af cement + flyveaske). Stentilslaget er sammensat af to fraktioner af Hyperit sten, 5-8 mm og 8-11 mm, h.h.v. 44 vægt-% og 56 vægt-%. Mørteldelen af materialerne indeholder ca. 54 vol-% kvartssand i to fraktioner, 0-¼ mm og ¼-1 mm i vægtforholdet 1:2. Cylindrene har været vandlagret ved ca. 20 °C i ca. 2½ måned, herefter to uger i laboratorieklima og endelig udtørring i 7 dage ved 45 °C. For nogle prøver er der resultater fra 2 blandinger, mens der for andre kun er resultater fra en blanding. Resultaterne er angivet i MPa. Yderligere oplysninger findes i /21/.

C 100 %	C 25 %	C 12,5 %	C 6 %
MPa	MPa	MPa	MPa
77111 / 852	59705 / 1373	50955 / 889	40525 / 648

Skema 6.5.3. Gennemsnitsværdier samt spredning af dynamisk E-modul for LCD-mørtler med ca. 52 vol-% kvartssand (0-¼ mm, ¼-1 mm og 1-4 mm) med varieret cementindhold i finpartikeldelen, (6, 12,5, 25 og 100 % cement af cement + flyveaske). Mørtlerne indeholder ca. 25 vol-% mikrosilika af binderpartiklerne. Mørtlerne har været lagret 2 døgn forseglet, hvoraf de første 24 timer var i 80 °C varmt vand, og de sidste 24 timer var i luft ved 20 °C, hvorefter der er målt dynamisk E-modul. Resultaterne er baseret på målinger af 4 prøver. Resultaterne er angivet i MPa.

6.5.3. Diskussion af usikkerheder og fejl i forsøget.

Såvel måleusikkerheder ved lyd hastighedsmåling og densitetsbestemmelse bidrager til usikkerhed ved bestemmelse af mørtelcylindrenes E-modul, herunder usikkerhed p.g.a. personer og instrumenter. Da E-modulet ikke måles direkte, men bestemmes ved vikariere egenskaber, er der også usikkerhed i forbindelse med omsætning af måleresultater af lyd hastighed og densitet til E-modul. Endvidere er der usikkerhed i forbindelse med naturlig inhomogenitet i materialerne, h.h.v. variation indenfor blandinger og variation mellem nominelt ens blandinger.

Ved lyd hastighedsmålingen bestemmes cylindrenes længde med en nøjagtighed på ca. 0,001-0,005 m svarende til 0,5-2,5 % af længden. Lydens gennemgangstid gennem prøven angives med 0,1 μ sek nøjagtighed. Nøjagtigheden skønnes dog at være ca. 0,5-1 μ sek, hvilket svarer til ca. 1,3-2,5 % af gennemgangstiden. Kontakten mellem lydhoveder og prøveemne kan indvirke på hastighedsmålingen.

Ved benyttelse af de ovenfor beskrevne nøjagtigheder for længde-, tids- og densitetsbestemmelse kan ubestemtheden af E-modul beregnes til 2-5 %. Det svarer for en prøve med E-modul = 50000 MPa til 1000-2500 MPa. Spredningen på resultaterne er af størrelsesorden \approx 400-1500 MPa - altså i den nedre ende af usikkerhedsintervallet. Ved estimering af usikkerheden er usikkerheden ved både længde- og tids-bestemmelserne vurderet højt, hvilket antageligt er i overkant. Usikkerhed hidhørende fra forskellige instrumenter og personer er svær at kvantisere, og er ikke behandlet nærmere. De største fundne variationsbredder mellem nominelt ens blandinger er af størrelsesordenen 3-4000 MPa. Usikkerheder i forbindelse med forskellige blandingssatse, indvirker ved sammenligning af prøver fra forskellige blandinger.

Temperaturændringer i vandet ved volumenbestemmelse til densitetsbestemmelse bevirker fejl, som maksimalt er af størrelsesordenen ca. 1 ‰ af prøvernes volumen, og der ses bort herfra.

Vandmætningsgraden af prøverne kan være forskellig trods vandlagring p.g.a. selvudtørring. Hvis vandmætningsgraderne af prøverne ikke er ens, vil det betyde, at sammenligning af elasticitetsmodul for de enkelte blandinger sker på forskelligt grundlag. Dels vil vandmætningsgraden influere på densiteten, og dels vil vandmætningsgraden indvirke på selve stivheden. Vandet i prøven vil bidrage til øget stivhed af prøven i forhold til samme prøve indeholdende luft i stedet for vand. En udtørring kan resultere i revnedannelse, som reducerer stivheden. Ved en udtørring kan imidlertid opnås større faststofkontakt, som modsat vil bidrage til en øget stivhed. Der er således tale både stivhedsforøgende og -formindskende effekter. Hvorvidt den resulterende effekt øger eller mindsker stivheden vides ikke, men sammenligningen af prøvernes stivhed ved forskellige vandmætningsgrader bliver påvirket af forskellen.

6.5.4. Diskussion af forsøgsresultater.

Forsøgsresultaterne fra egne forsøg samt sammenligninger med tidligere forsøg diskuteres i det følgende. Først sammenfattes tendenserne fra forsøgene i følgende punkter:

- E-modulet stiger med øget cementindhold i finpartikeldelen. For mørtler er E-

modulet således ca. 31000 MPa for C 1,5 % og ca. 59000 MPa for C 100 %, (MS = 25 %) efter knap ½ års vandlagring ved 20 °C. For LCD-mørtler med mere end ca. 25 vol-% cement er forskellen mellem E-modulerne små.

- E-modulet stiger med øget mikrosilikaindhold indtil en vis grænse. For mørtler med C 25 vol-% falder E-modulet med en tilsætning af mikrosilika over ca. 10-20 vol-% af binderpartiklerne. Efter ca. ½ års vandlagring er E-modulet for MS 0 % således ca. 54000 MPa, for MS 10 % ca. 58000 MPa og for MS 30 % ca. 53000 MPa.
- E-modulet stiger med øget indhold af tilslag, for såvel mørtler som betoner. LCD-bindemidler kan indeholde større mængder tilslag end konventionel cementpasta, uden at E-modulet mindskes.
- E-modulet stiger svagt med hydratiseringstiden. Efter ca. ½ års vandlagring er E-modulet for mørtler med varieret cementindhold ca. 2 - 10 % større end efter ca. 14 dages vandlagring.

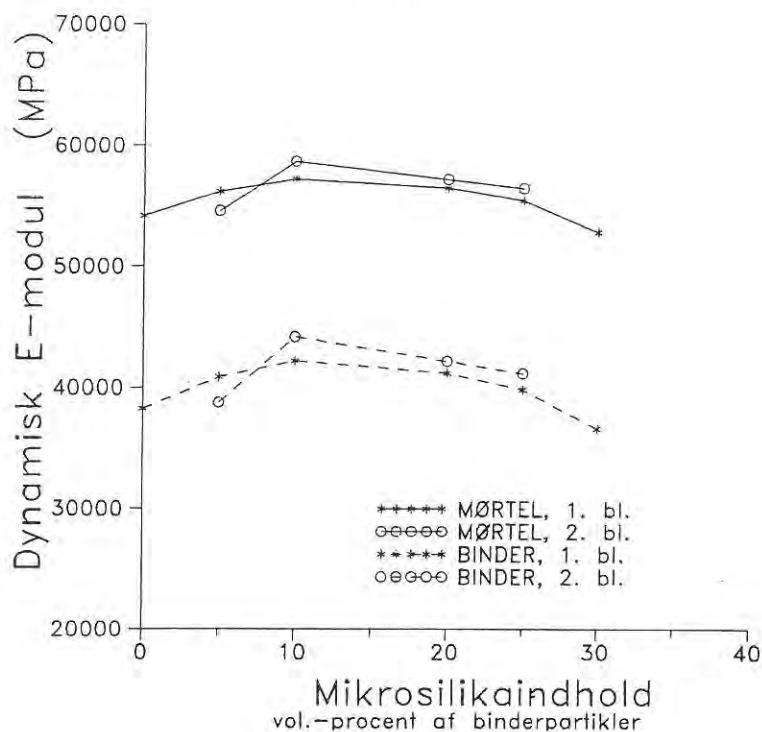
I figurerne 6.5.1 og 6.5.2 er vist dynamisk E-modul som funktion af tiden for mørtler med varieret mikrosilikaindhold fra h.h.v. 1. og 2. blanding. Figurerne viser et lidt rodet billede af E-modulet som funktion af mikrosilikaindholdet. Der er ikke så stor forskel på E-modulet for de enkelte blandingstyper indbyrdes. Blandingerne MS 0 % og MS 30 % har lavest stivhed, mens MS 10 % og MS 20 % har størst stivhed. Den mindre stivhed for MS 0 % kan skyldes de større hulrum mellem de fine partikler, som ikke er udfyldt med ultrafine partikler. Hulrummene udfyldes under hydratiseringen med hydratiseringsprodukter, der bidrager til øget stivhed. Det ses også, at stivheden for MS 0 % øges med tiden. I blandingen MS 30 % kan det tyde på, at den store mængde mikrosilika bevirker dels en lidt mindre pakningstæthed, og dels at hydratiseringsprodukterne ikke er i stand til at sammenlime de ultrafine partikler effektivt og bibringe grænsezonerne stivhed.

I figur 6.5.10 er resultaterne fra sidste E-modul-måling for alle prøverne optegnet. Her ses E-modulets variation med mikrosilikaindholdet. Prøvernes alder er stort set den samme for alle prøver - for prøverne fra 1. blanding varierer alderen fra 146 til 159 dage, mens den varierer fra 163 til 169 dage for prøver fra 2. blanding. Ud fra mørtlernes E-modul i figur 6.5.10 er bindemidlernes E-modul beregnet ud fra tidligere omtalt seriemodel,

$$\frac{1}{E} = \frac{V_m}{E_m} + \frac{V_p}{E_p}$$
, under antagelse af at kvartssandets E-modul er $E_p = 75000$ MPa, skønnet ud fra /8/. Betydningen af værdien af E_p er vist senere for prøver med varieret cementindhold. Værdierne af h.h.v. mørtlernes E-modul og bindemidlernes E-modul er vist i skema 6.5.4.

		MS 0%	MS 5%	MS 10%	MS 20%	MS 25%	MS 30%
		MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa
1. bl.	$E_{\text{mørtel}}$	54168	56190	57182	56429	55397	52804
	E_{binder}	38237	40830	42158	41146	39795	36570
2. bl.	$E_{\text{mørtel}}$	-	54583	58617	57149	56406	-
	E_{binder}	-	38757	44150	42114	41116	-

Skema 6.5.4. Dynamisk E-modul for LCD-materialer med varieret mikrosilikaandhold fra 0 til 30 vol-% af binderpartiklerne. Mørtlernes E-modul er målt efter vandlagring i 146-169 dage ved 20 °C. Her er angivet gennemsnitsværdier baseret på måling af 6 cylindre. Mørtlerne indeholder 60 vol-% kvartssand. Cementindholdet udgør 25 vol-% af cement + flyveaske. Bindemidlernes E-modul er beregnet ud fra mørtlernes E-modul ved anvendelse af seriemodel med antagelse af, at kvartssandets E-modul er $E_p = 75000$ MPa. Værdierne for E-modul er angivet i MPa.



Figur 6.5.10. Dynamisk elasticitetsmodul for LCD-mørtler og LCD-bindemidler som funktion af mikrosilikaandholdet. Mørtlernes E-modul er målt på prøver fra 1 & 2 blanding. Cementen udgør 25 vol-% af cement + flyveaske. Mørtlerne indeholder 60 vol-% kvartssand og 40 vol-% bindemiddel. (MS 0 %: 59,6 vol-% sand og 40,4 vol-% bindemiddel). Cylindrene har været vandlagret ved ca. 20 °C i 146 - 169 dage. Figuren viser gennemsnitsværdier baseret på målinger fra 6 cylindre. Bindemidlernes E-modul er beregnet ud fra mørtlernes E-modul ved hjælp af seriemodel under antagelse af at kvartssandets E-modul er $E_p = 75000$ MPa.

Generelt ses af figurerne 6.5.1 - 6.5.2 en svag stigning i E-modulet med tiden for blandingerne. For blandingen MS 20 % ses dog et uforklarligt fald i E-modul ved ca. 100 dage.

De ultrafine partikler vil via den tættere struktur bidrage til større stivhed af materialet sammen med hydratiseringsprodukterne, der sammenlimer strukturen. De ultrafine mikrosilikapartikler i bindemidlet bevirker, at udbredelsen af mere porøse og mindre stive grænsezoner omkring tilslagspartikler reduceres. Det betyder, at kompositmaterialets stivhed øges i forhold til materialer uden mikrosilika. Puzzolaneffekt af de ultrafine partikler vil formodes at øge stivheden af materialerne yderligere, idet grænsezonerne styrkes ved en puzzolaneffekt.

Ved sammenligning af resultaterne fra de to blandinger fra blandingsserie 1 og 2 i figurerne 6.5.3 og 6.5.4, ses det, at der er størst forskel mellem resultaterne for MS 5 % blandingerne, ca. 1700-5000 MPa, mens forskellen mellem blandingerne for MS 10 %, MS 20 % og MS 25 % er lidt mindre, ca. 900-3000 MPa. Der findes kun resultater fra én blanding af MS 0 % og MS 30 %.

Det ses af figurerne 6.5.5 og 6.5.6, der viser dynamisk E-modul som funktion af tiden for mørtler med varieret cementindhold fra h.h.v. 1. og 2. blanding, at E-modulet er stigende med stigende indhold af cement i finpartikeldelen i bindemidlet. De største ændringer af E-modulet ved ændring af cementindholdet ses ved de cementfattige blandinger, mens ændringer af cementindholdet i de cementrige blandinger ikke medfører store ændringer i E-modulet. Der er således kun lille forskel på E-modulet for blandinger med 50 vol-% og 100 vol-% cement af cement + flyveaske. Niveaue for E-modul af de cementrige mørtler er ca. 50-60000 MPa, mens niveaue for E-modulet af C 1,5 % er omkring 30000 MPa.

Den meget lille forskel på E-modulet for de cementrige blandinger kan bl.a. forklares ud fra at cementen i C 50 % og C 100 % ikke er i stand til at hydratisere fuldstændigt p.g.a. for lille vandindhold. I appendix er beregnet maksimalt opnåelige hydratiseringsgrader for de enkelte blandinger. Her ses, at C 50 % og C 100 % ved forseglet lagring maksimalt kan opnå hydratiseringsgraderne h.h.v. 84 % og 49 %. Da mørtlerne lagres i vand, er der mulighed for, at cementen kan hydratisere videre. Imidlertid er transporten af vand ind i mørtlerne besværliggjort af den tætte struktur og foregår umådeligt langsomt, hvorfor C 50 %- og C 100 %-mørtlerne skønnes ikke at hydratisere fuldstændigt på trods af vandlagringen.

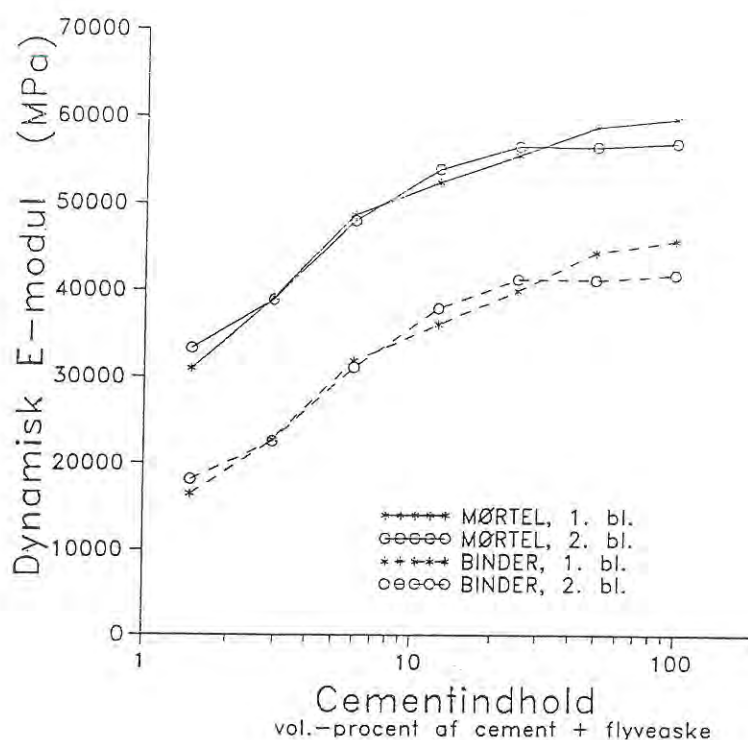
Jo mere cement der er i blandingerne, jo bedre er cementen repræsenteret i delområder i prøven, og dermed også hydratiseringsprodukterne. Selv om al cementen ikke kan hydratisere, vil der således være en mere jævn fordeling af hydratiseringsprodukterne, som bidrager til øget stivhed af materialet. Hvis blandingerne C 25 % og C 100 % iagttages på tidspunkter, hvor de har samme mængde hydratiseringsprodukt, vil C 100 % formentlig have større stivhed end C 25 % p.g.a. de mere jævnt fordelte hydratiseringsprodukter.

Det dynamiske E-moduls variation med indhold af cement i finpartikeldelen er optegnet i figur 6.5.11. Resultater for kvartsmørtlerne fra såvel 1. som 2. blanding er vist. De benyttede værdier svarer til de sidst målte værdier af E-modulet, som er foretaget ved næsten samme alder af prøverne. Prøvernes alder varierer mellem 146 og 169 dage. Alderen for prøverne fra 1. blanding er 146 - 159 dage, mens alderen for prøverne fra 2. blanding er 154 - 169 dage. I figuren er endvidere optegnet elasticitetsmodulet for bindemidlet. Til beregning af bindemidlets elasticitetsmodul ud fra de sidst målte værdier af mørtlernes E-modul er benyttet seriemodellen samt en antagelse om at kvartssandets E-modul er $E_p = 75000$ MPa. Værdierne af h.h.v. mørtlernes E-modul og bindemidlernes

E-modul er vist i skema 6.5.5.

		C 1,5%	C 3%	C 6%	C 12,5%	C 25%	C 50%	C 100%
		MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa
1. bl.	$E_{\text{mørtel}}$	30881	38996	48507	52245	55397	58673	59631
	E_{binder}	16406	22671	31707	35905	39795	44230	45611
2. bl.	$E_{\text{mørtel}}$	33252	38787	47831	53774	56406	56382	56840
	E_{binder}	18121	22495	30991	37749	41116	41084	41696

Skema 6.5.5. Dynamisk E-modul for LCD-materialer med varieret cementindhold fra 1,5 til 100 vol-% af cement + flyveaske. Mørtlernes E-modul er målt efter vandlagring i 146-169 dage ved 20 °C. Her er angivet gennemsnitsværdier baseret på måling af 6 cylindre. Mørtlerne indeholder 60 vol-% kvartssand. Mikrosilikainholdet udgør 25 vol-% af binderpartiklerne. Bindemidlernes E-modul er beregnet ud fra mørtlernes E-modul ved anvendelse af seriemodel med antagelse af, at kvartssandets E-modul er $E_p = 75000$ MPa. Værdierne for E-modul er angivet i MPa.



Figur 6.5.11. Dynamisk elasticitetsmodul for LCD-mørtler og LCD-bindemidler som funktion af cementindholdet. Mørtlernes E-modul er målt på prøver fra 1 & 2 blanding. Mikrosilika udgør 25 vol-% af binderpartiklerne. Mørtlerne indeholder 60 vol-% kvartssand og 40 vol-% bindemiddel. Cylindrene har været vandlagret ved ca. 20 °C i 146 - 169 dage. Figuren viser gennemsnitsværdier baseret på målinger fra 6 cylindre. Bindemidlernes E-modul er beregnet ud fra mørtlernes E-modul ved hjælp af seriemodel under antagelse af, at kvartssandets E-modul er $E_p = 75000$ MPa.

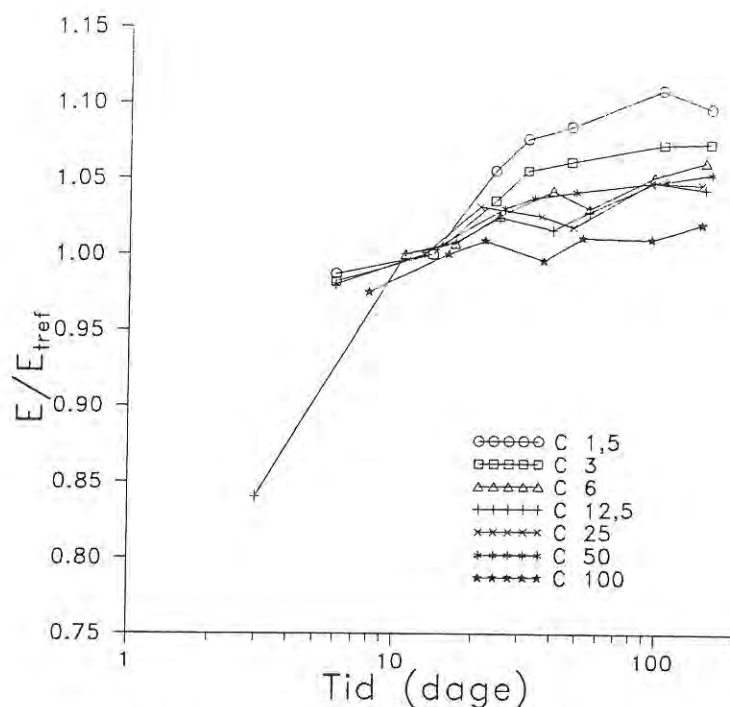
For at vurdere betydningen af tilslagets elasticitetsmodul ved bestemmelse af bindemidlets elasticitetsmodul, er der for to prøver, C 1,5 % og C 100 %, foretaget beregning af bindemidlets E-modul med flere værdier for tilslagets E-modul. Resultaterne ses i skema 6.5.6.

	E_{binder} for C 1,5 % ($E_{\text{mørtel}} = 30881 \text{ MPa}$)	E_{binder} for C 100 % ($E_{\text{mørtel}} = 59631 \text{ MPa}$)
	MPa	MPa
$E_p = 70000 \text{ MPa}$	16799	48791
$E_p = 75000 \text{ MPa}$	16406	45611
$E_p = 80000 \text{ MPa}$	16076	43151

Skema 6.5.6. Betydning af tilslagets E-modul ved beregning af bindemidlets E-modul. Bindemidlernes E-modul er beregnet ud fra mørtlernes E-modul med anvendelse af seriemodel og antagelse om tilslagets E-modul, E_p . I skemaet er E-modulet beregnet for to bindemidler, C 1,5 % og C 100 %, under antagelse af at E_p er h.h.v. 70000, 75000 eller 80000 Mpa. Værdierne refererer til prøver vandlagret ved 20 °C i 158 dage (C 1,5 %) og 147 dage (C100 %). Værdierne er angivet i MPa.

Det ses af skema 6.5.6 at resultatet af beregningen af C 100 %-bindemidlets E-modul varierer mest ved ændring af tilslagets elasticitetsmodul. Således varierer C 100 %-bindemidlets E-modul mellem 43151 Mpa og 48791 MPa ved værdier af tilslagets E-modul i intervallet 80000 - 70000 MPa. I samme interval for tilslagets E-modul varierer E-modulet for C 1,5 %-bindemidlet mellem 16076 MPa og 16799 MPa. Således er det bindemidlet med størst E-modul, som er behæftet med størst usikkerhed p.g.a. skøn af tilslagets E-modul ved beregningen.

For alle blandingerne kan af figurerne 6.5.5 - 6.5.6 ses en svag stigning af E-modulet med tiden indtil ½ år efter udstøbning, hvor målingerne er ophørt. For mørtler med varieret cementindhold fra 1. blanding er hydratiseringstidens indflydelse på E-modulet vurderet for de enkelte blandinger. Således er i figur 6.5.12 optegnet de enkelte blandingers E-modul i forhold til E-modulet til referencetiden t_{ref} , E/E_{ref} , som funktion af hydratiseringstiden. Heraf kan E-modulets udvikling i forhold til E-modulet til referencetidspunktet vurderes; altså en slags hastighedskurve for E-modulet. Som referencetidspunkt er valgt et tidspunkt i intervallet 11 - 16 dage. Der er således ikke helt samme referencetidspunkt for blandingerne. Blandt måletidspunkterne for blandingerne var der i intervallet 11 - 16 dage mindst aldersforskel mellem blandingerne.



Figur 6.5.12. Dynamisk E-modul, E , i forhold til E-modul ved referencetidspunkt, E_{tref} , E/E_{tref} som funktion af hydratiseringstid for LCD-mørtler med varierende cementindhold fra 1,5 - 100 vol-% af cement + flyveaske. Mikrosilika udgør 25 vol-% af binderpartiklerne. Mørtlerne indeholder 60 vol-% kvartssand og 40 vol-% bindemiddel. Figuren viser gennemsnitsværdier baseret på målinger fra h.h.v. 9 og 6 cylindre. Referencetidspunkt er i intervallet 11 - 16 dage.

Figur 6.5.12 viser, at E-modulet ændres mest med tiden for de cementfattige mørtler. Således er E-modulet for C 1,5 % ved 158 døgn ca. 10 % større end E-modulet ved 14 døgn, mens stigningen for E-modul ved 147 døgn i forhold til ved 16 døgn for C 100 % er ca. 2 %.

Ud over måleusikkerhed kan forskel i E-modul for prøver fra to forskellige blandinger skyldes variation mellem blandingerne. Af figurerne 6.5.7 og 6.5.8 ses, at variationsbredden mellem E-modul-resultaterne fra h.h.v. 1. og 2. blanding er størst for de cementrige mørtler. Således varierer værdierne af E-modulet ca. 3000 MPa for blanding 1 og blanding 2 for C 50 % og ca. 3-4000 MPa for blanding 1 og 2 for C 100 %. Det svarer til ca. 5 % og 5-7 % af E-modul-værdierne. For blandingerne C 3 %, C 6 %, C 12,5% og C 25 % er der god overensstemmelse mellem resultaterne fra 1. og 2. blanding.

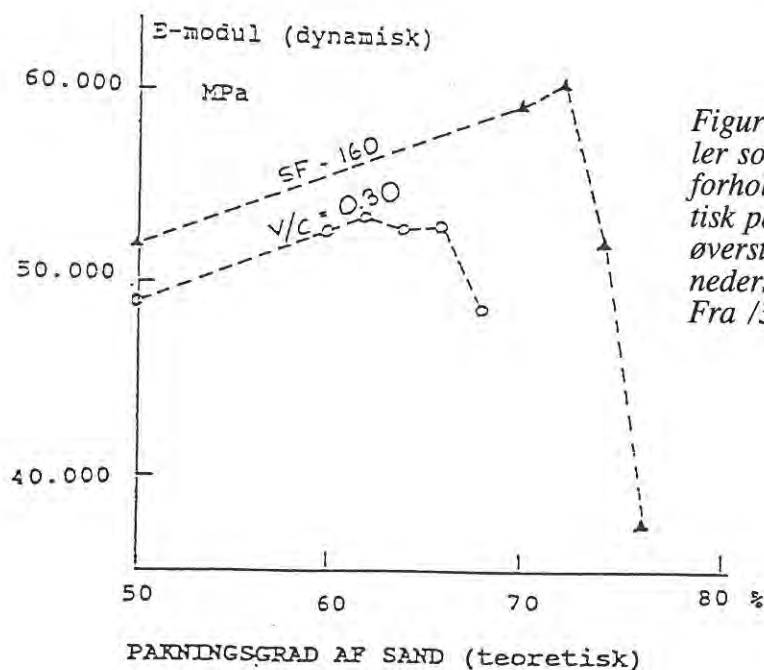
Af figur 6.5.9 ses det dynamiske E-modul som funktion af tiden for mørtler med forskelligt sandindhold, h.h.v. 46 vol-% og 60 vol-% af totalvolumenet, samt forskelligt mikrosilika-indhold, h.h.v. 10 vol-% og 25 vol-% af binderpartiklerne. Ved at øge sandindholdet fra 46 % til 60 % ses, at materialernes stivhed ligeledes øges. E-modulet for MS 10 % og MS 25 % med 46 % sand er stort set det samme. I MS 10 %- og MS 25 %-blandingerne med 60 % sand er E-modulet størst for MS 10 %-blandingen. Når stivheden af blandingerne med h.h.v. 10 % og 25 % mikrosilika og 46 % sand er den samme, skulle det ved tilsætning af mere sand forventes, at der fås større stivhed af MS 25 % i forhold til MS 10 % eller samme stivhed af de to blandinger. Med mere tilslag fås en større mængde grænsezoner, hvor mikrosilikaen kan udnyttes til at opnå større pakningstæthed.

I skema 6.5.1 er vist E-modul-resultater af LCD-mørtler fremstillet på CBL. E-modulet er målt umiddelbart før trykprøvning efter h.h.v. 2 måneders vandlagring ved 20 °C og 1 måneders vandlagring ved 20 °C efterfulgt af udtørring ved 105 °C i 1 måned. Det ses, at prøverne, der har været vandlagret hele tiden, har stigende E-modul med stigende indhold af cement i finpartikeldelen. Niveauet af E-modulet af prøverne med varieret cementindhold svarer til niveauet for egne tilsvarende prøver. Prøverne med varieret mikrosilikaindhold har øget stivhed med et øget indhold af mikrosilika indtil 20 vol-%, hvorefter stivheden bliver mindre. Hvorvidt stivheden af MS 25 % og MS 30 % er den samme, kan ikke afgøres ud fra resultaterne i skema 6.5.1. Det bemærkes, at MS 20 % har større stivhed end MS 25 %. Det tyder på, at 25 vol-% mikrosilika er i overkanten af mikrosilikaindhold, hvor 20 vol-% mikrosilika giver større stivhed. Evt. vil samme variation af E-modulet med varieret cementindhold vise sig for C-blandinger med et mikrosilikaindhold fastholdt på 20 vol-% frem for 25 vol-%, som er det gennemgående mikrosilikaindhold i de undersøgte prøver med varieret cementindhold.

Prøverne, der har været lagret 1 måned i vand og derefter 1 måned ved 105 °C har generelt lavere E-modul end prøverne, der har været lagret 2 måneder i vand. Det kan tyde på standset hydratisering, indre strukturødelæggelser samt at de luftfyldte, porer bevirker mindre stivhed af materialet.

Fra de tidligere forsøgsresultater for E-modul fra CBL, skema 6.5.2, ses at materialernes stivhed øges med øget indhold af tilslagspartikler, hvilket er i overensstemmelse med modeller under antagelse af at tilslagspartiklerne har større stivhed end matricen. Det bemærkes i skema 6.5.2, at C 25 % har lavere elasticitetsmodul end C 12,5 %, hvilket ikke rimer hverken med at blandingerne har et større cementindhold og dermed burde opnå større elasticitetsmodul, eller med at C 25 % formodentlig har en tættere struktur end C 12,5 % og dermed har et mindre vandtab ved udtørringen ved 45 °C i en uge inden E-modul-bestemmelse og deraf følgende større elasticitetsmodul. Niveauet for E-modulet for mørtlerne er lidt lavere end for de vandmættede prøver, hvilket skønnes at skyldes dels det lidt mindre sandindhold og dels udtørringen. Til sammenligning er niveauet for E-modul af egne mørtelprøver lagret i vand ved 20 °C i 2 måneder fra ca. 45000 MPa til ca. 55000 MPa.

I figur 6.5.13 fra Bache /3/ ses dynamisk E-modul som funktion af indhold af sand i prøver med h.h.v. konventionel cementpasta og "nyt bindemiddel". Det ses, at det er muligt at bevare højt E-modul ved højere sandkoncentrationer i prøver med "nyt bindemiddel" - SF-160 - end i prøver med konventionel cementpasta, $v/c = 0,30$. Bindemidlet SF-160 er sammensat af cement, flyveaske og mikrosilika, hvor mikrosilika udgør ≈ 27 vol-% af binderpartiklerne, og cementen udgør ≈ 26 vol-% af cement + flyveaske.



Figur 6.5.13. Dynamisk E-modul for mørtler som funktion af volumenandel sand i forhold til totalt materiale volumen ("teoretisk pakningsgrad") med øverst: nye bindemidler (SF-160) nederst: konv. cementpasta ($v/c = 0,30$). Fra [3].

I skema 6.5.3 ses af tidligere CBL-resultater, at E-modulet stiger med stigende indhold af cement i finpartikeldelen. Mørtlerne har været lagret forseglet i 2 døgn, hvoraf de første 24 timer var i vand ved 80 °C, og de sidste 24 timer var i luft ved 20 °C. Ved at sammenligne resultaterne fra varmhærdningen med egne forsøgsresultater fra prøver vandlagret i 2 måneder ses det, at effekten af en varmhærdning er størst for cementrige blandinger og elasticitetsmodulet øges, mens de cementfattige blandinger snarere får mindre elasticitetsmodul ved varmhærdning. Det kan skyldes, at cementens hydratiseringsprodukter i de cementfattige prøver p.g.a. hurtig hydratisering ikke bliver transporteret ud til de "fjernere" områder fra cementpartiklerne.

Trods usikre målinger ved bestemmelse af E-modul og resultater, der er svære at relatere direkte til bindemidlernes struktur, er det valgt at lade E-modul-bestemmelse indgå i projektet. Dels kan der vises tendenser for bindemidlernes struktur, og dels er E-modulet en ofte anvendt, fundamental mekanisk egenskab. Samtidig er E-modul let at måle. Det ville være ønskværdigt ved vurdering af bindemidler, om det var muligt at bestemme E-modul direkte på bindemiddelprøver. Derved ville effekt fra grænseflader til tilslaget og usikkerheder i forbindelse hermed undgås.

6.6. Udtørringssvind.

Udtørringssvind er relateret til deformation af et materiale forårsaget af fjernelse af vand fra prøven til omgivelserne. De fleste konstruktioner vil udtørre til en vis grad med deraf følgende udtørringssvind. Udtørringssvind kan introducere spændinger i materialet, der evt. kan medføre revnedannelse.

Udtørringssvind-forsøget inkluderer måling af både lineært svind og massetab på grund af udtørring af hærdede LCD-mørtler med forskellig bindemiddelsammensætning. Udtørringsklimaet er 45 - 50 % RF og 20 - 21 °C. Fra udtørringssvind-forsøget er det muligt at få kendskab til de aktuelle størrelsesordener for svind af forskellige LCD-mørtler i et klima, der stort set svarer til et beboelsesklima, samt at få en idé om tidsrammen for udtørring i det givne klima. Samtidig fås en indirekte, kvalitativ vurdering af materialets struktur, idet strukturen er afspejlet i udtørringshastigheden og i svindforløbet. Transporthastigheden af porevandet, som afhænger af porestørrelsen, indvirker på udtørringshastigheden. Det er ikke muligt på baggrund af udtørringen, at give en kvantitativ vurdering af porestrukturen, men derimod et kvalitativt skøn.

Ved kapillarbetinget udtørring kan materialernes struktur sammenlignes kvalitativt p.g.a. sammenhængen mellem RF og poreradius ved ligevægt. Via denne sammenhæng mellem RF og poreradius kan der opbygges større trækspændinger i porevæsken i små porer end i store porer ved en given RF p.g.a. meniskdannelse. Herved bliver svindet større i de små porer. Materialets stivhed og faststofkoncentrationen virker som stabiliserende kræfter, der modvirker svind. Stor stivhed og lille porøsitet mindsker svindet.

Formålet med at bestemme LCD-materialernes udtørringssvind er, at

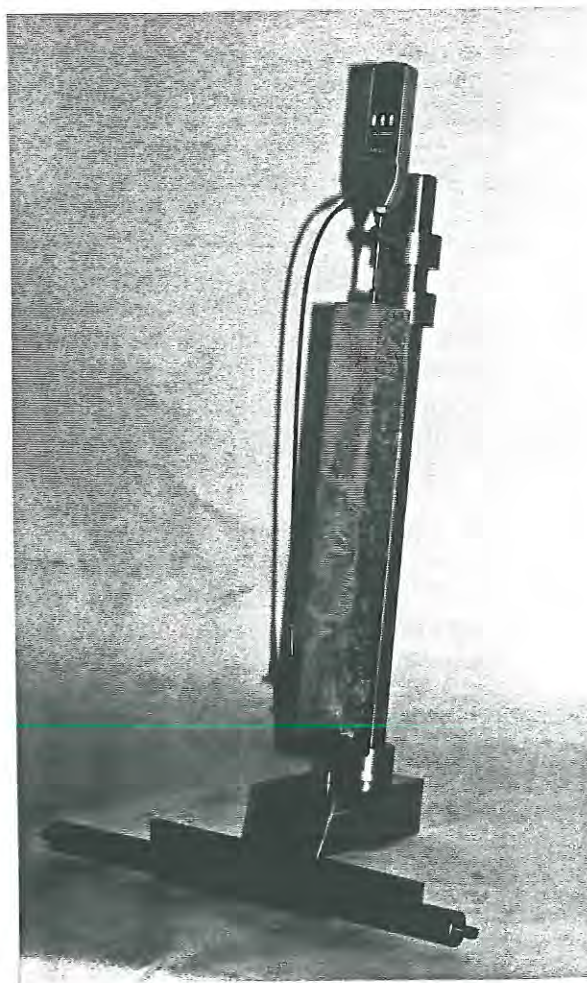
- 1) Undersøge effekten af bindemiddelsammensætningen på svind- og udtørringsforløb.
Mikrosilikaindholdet varieres mellem 0 vol-% og 30 vol-% af binderpartiklerne i blandinger med 25 vol-% cement af cement + flyveaske.
Cementindholdet varieres mellem 1,5 vol-% og 100 vol-% af cement + flyveaske i blandinger med 25 vol-% mikrosilika.
- 2) Få et kvalitativt skøn over materialernes struktur.
- 3) Undersøge effekten af volumenindhold af tilslag. To volumenindhold af tilslag er undersøgt.

6.6.1. Forsøgsbeskrivelse.

Udstyr.

Udstyret til måling af længdeændringer af prismeemner er specialfremstillet til projektet. Forsøgsopstillingen ses i figur 6.6.1. Et digital-måleur, mrk. Mitutoyo (måleområde 0,01 - 25 mm), måler længden af et prisme i forhold til en referencestang, hvis længde er kendt. Måleuret angiver længden med en nøjagtighed på 0,01 mm. Prismene vejes på en digital vægt, der angiver massen med 0,1 g nøjagtighed.

Figur 6.6.1. Måleudstyr til længdeændringsmåling af prismeemner. Et digital-måleur måler længden af prismet i forhold til referencestang med kendt længde.



Prøver.

Mørtelprismer, 50 mm x 50 mm x 400 mm, med forskellige bindemiddelsammensætninger er analyseret ved udtørringssvind-forsøg. Målespidser af stål er indstøbt i prismernes ender. Ved forsøgets start var prismerne hærdet i 2 måneder i vand ved ca. 20 °C. Mørtelprismer af følgende mørtelblandinger er analyseret: C 1,5 %, C 3 %, C 6 %, C 12,5 %, C 25 %, C 50 %, C 100 %, MS 0 %, MS 5 %, MS 10 % (SA = 46 % & SA = 60 %), MS 20 %, MS 25 % (SA = 46 % & SA = 60 %) og MS 30 %. Beskrivelse af blandingerne findes i kapitel 5, og blanderecepter findes i bilag.

Af størstedelen af blandingerne er fremstillet 2 satse, hvor der af hver sats er fremstillet 3 mørtelprismer. Således er der for de fleste blandinger en dobbeltbestemmelse af svind og udtørring, hver baseret på 3 prøver.

Fremgangsmåde.

Ved forsøgets start (til tiden $t = 0$) vejes prismerne i vandmættet, overfladetør tilstand. Herefter placeres prismerne hurtigst muligt i udtørningsklimaet, hvor der - ligeledes hurtigst muligt - bestemmes relativ længde af mørtelprøverne i forhold til referencestang. Ved målingen bestemmes længden af prismet + målespidser i forhold til referencestangen. Længdeændringer tilskrives mørtelprismet alene, og svindet af mørtelprismet kan dermed beregnes under antagelse af, at prismernes længde ved udtørningsstart er 400 mm. Målingerne til tiden $t = 0$ er reference for forsøgets øvrige målinger, og ændringer i masse og længde ses i forhold til masse og længde til tiden $t = 0$. Massen af målespidserne er fastlagt som en gennemsnitsværdi ved 2 målinger á hver 10 forskellige målespidser. Massen af én målespids er bestemt til 26,0 g. Prismernes masse korrigeres for massen af de to målespidser.

Klimaet i udtørningslokalet er 45 - 50 % RF og 20 - 21 °C. Med passende tidsintervaller måles længdeændring og masse af prismerne. Prismerne måles med et par dages mellemrum i den første uge af udtørningsforløbet og herefter med ca. 1-2 ugers mellemrum i de næste par måneder. Herefter er der kun målt få gange med nogle måneders mellemrum.

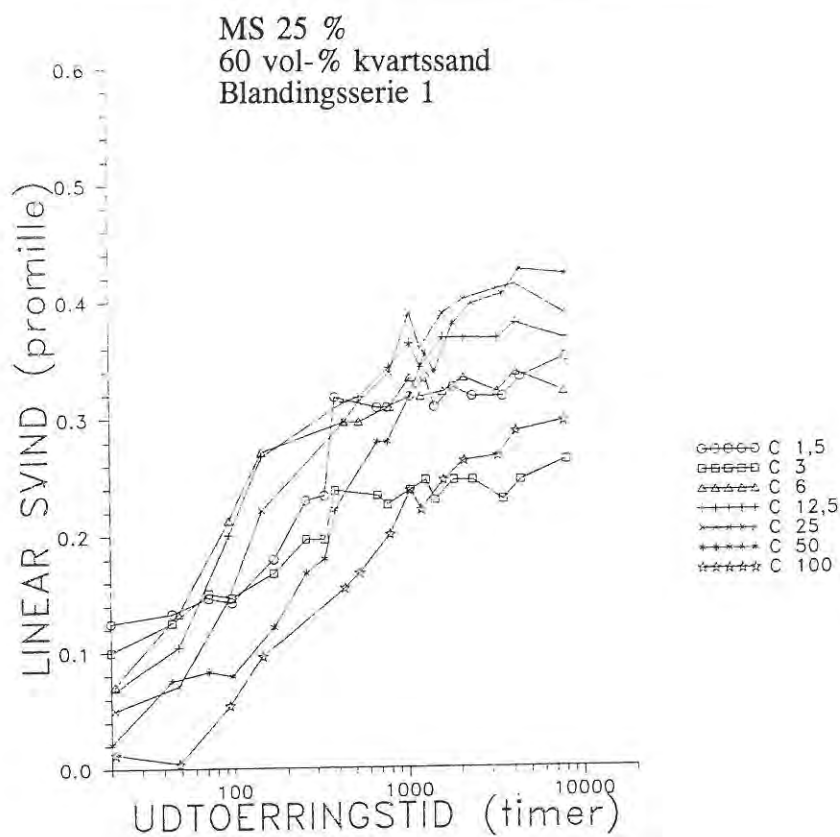
6.6.2. Forsøgsresultater.

Sammenhørende værdier af h.h.v. svind og udtørningstid samt relativt massetab og udtørningstid er optegnet i figurer for h.h.v. mørtler med varieret cementindhold i bindemidlet, mørtler med varieret mikrosilikaindhold i bindemidlet og mørtler med forskelligt sandindhold, figurerne 6.6.2 - 6.6.13. Talværdierne, der danner baggrund for figurerne, er angivet i bilag. I bilag er optegnet forskellen mellem svind- og udtørningsresultater for nominelt ens blandinger fra blandingsserie 1 og 2.

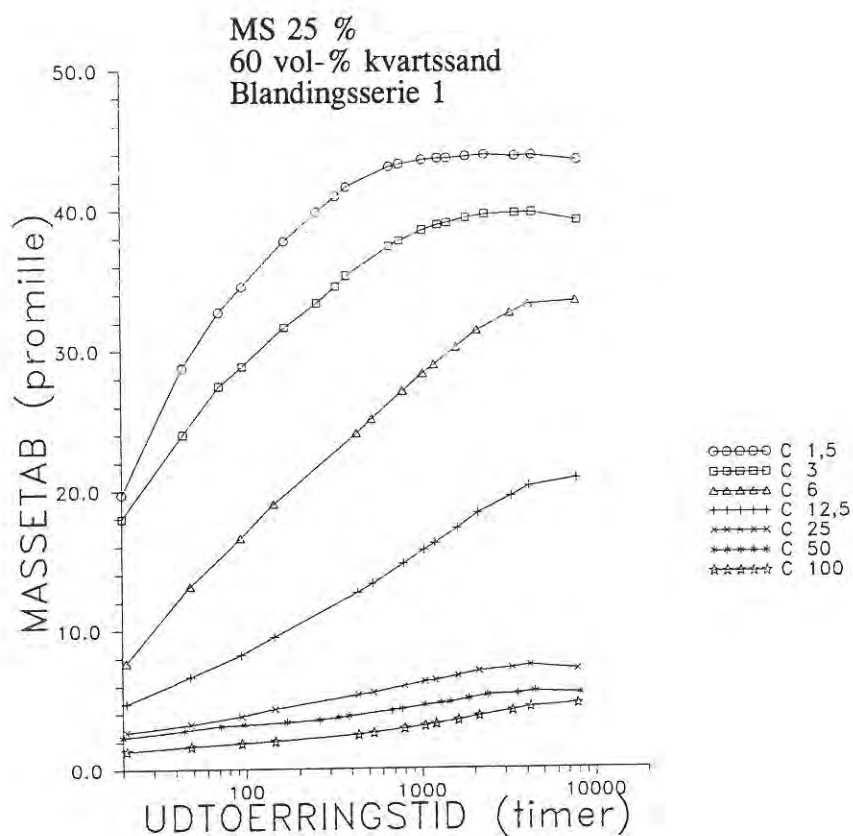
Figurerne 6.6.2 - 6.6.3 viser svind- og udtørningsresultaterne for mørtelprismer fra blandingsserie 1 med varieret cementindhold i bindemidlet, mens figurerne 6.6.4 - 6.6.5 viser de tilsvarende resultater fra blandingsserie 2.

Figurerne 6.6.6 - 6.6.7 viser svind- og udtørningsresultaterne for mørtelprismer fra blandingsserie 1 med varieret mikrosilikaindhold i bindemidlet, mens figurerne 6.6.8 - 6.6.9 viser de tilsvarende resultater fra blandingsserie 2.

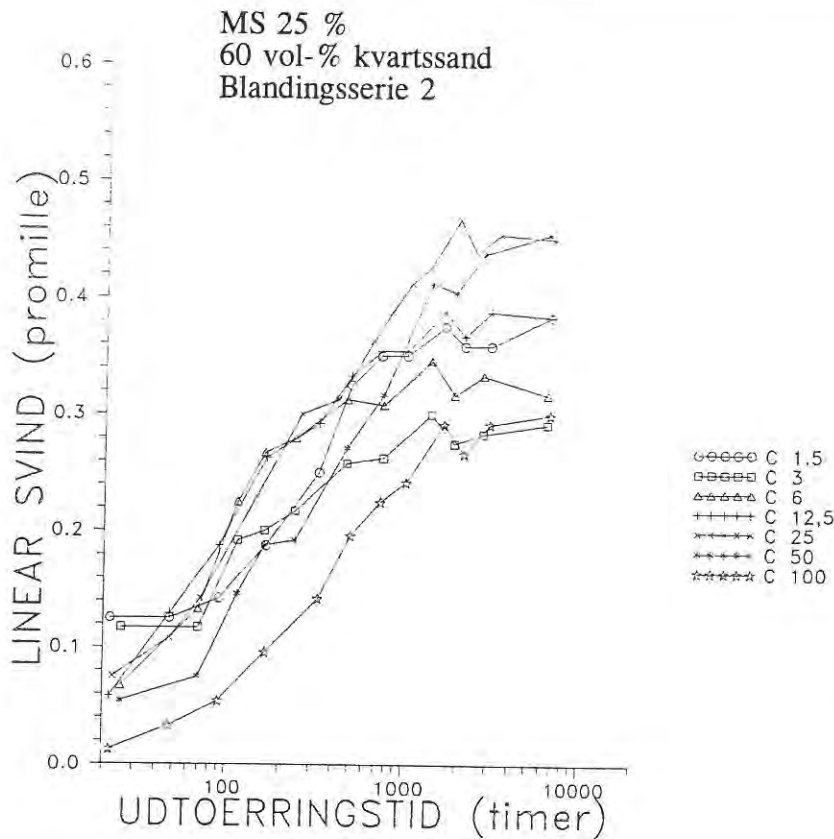
Figurerne 6.6.10 - 6.6.13 viser svind- og udtørningsresultaterne for mørtelprismer fra blandingsserie 1 med varieret mikrosilikaindhold i bindemidlet og varieret sandindhold. Såvel absolutte resultater som resultater normeret med hensyn til bindemiddelindhold er vist.



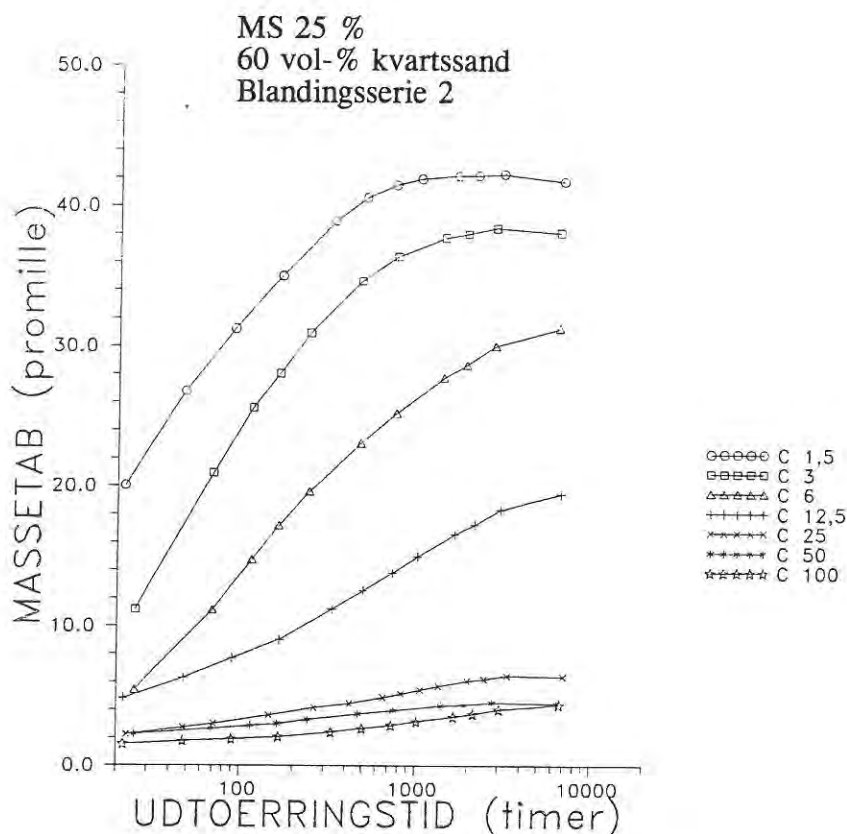
Figur 6.6.2. Lineært udtørringssvind som funktion af udtørringstid for LCD-mørtler fra blandingsserie 1 med varierende cementindhold i bindemiddel. Udtørringsklimaet er 45-50 % RF og 20-21 °C. Mørtlerne har ved forsøgets start været vandlagret i 2 mdr. ved ca. 20 °C. Mørtlerne indeholder 40 vol-% bindemiddel og 60 vol-% kvartssand. C 1,5, C 3, ..., refererer til et cementindhold på 1,5 vol-%, 3 vol-% cement af cement + flyveaske i bindemidlet. Mikrosilika udgør 25 vol-% af bindemiddelpartiklerne.



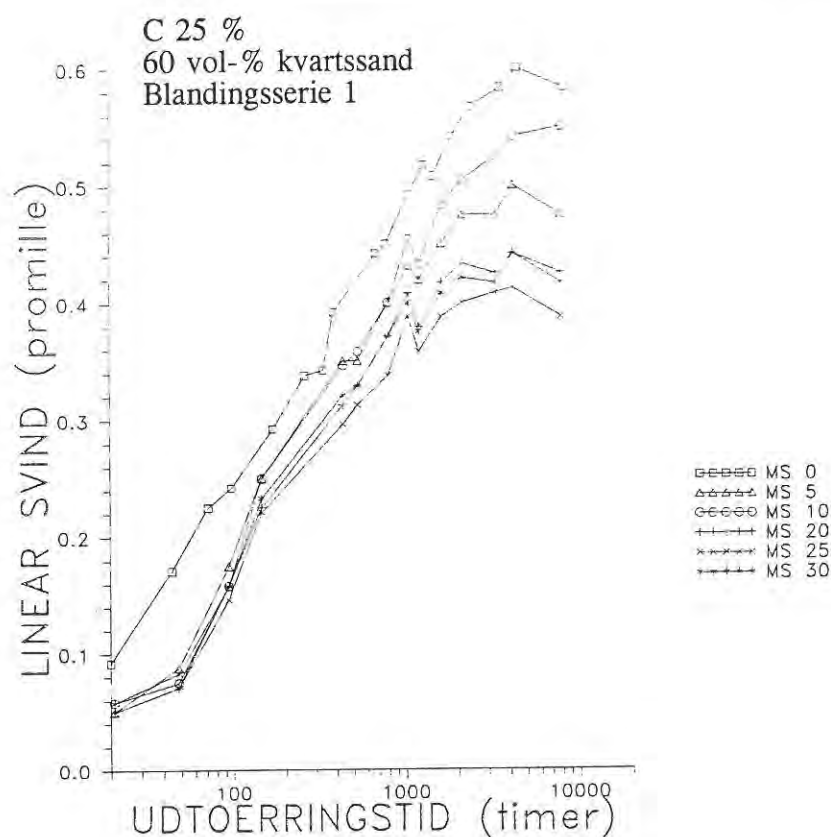
Figur 6.6.3. Massetab i forhold til masse ved udtøringsstart som funktion af udtørringstid for LCD-mørtler fra blandingsserie 1 med varierende cementindhold i bindemidlet. Det tilhørende udtørringssvind for prøverne er vist i figur 6.6.2, hvor forsøgsbetingelserne er beskrevet.



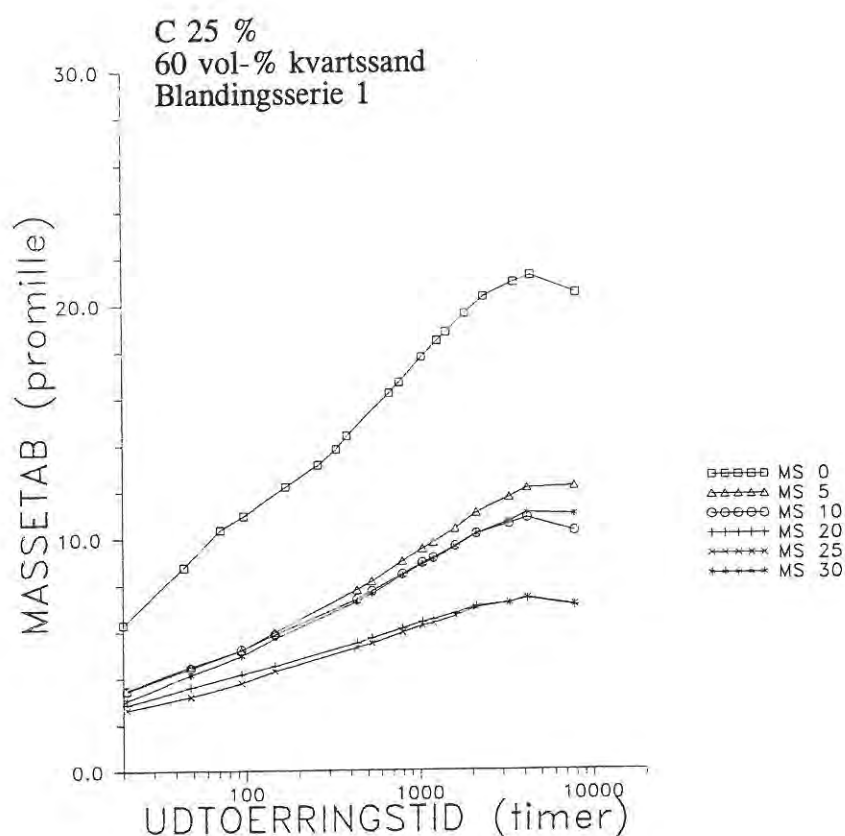
Figur 6.6.4. Lineært udtørringssvind som funktion af udtørringstid for LCD-mørtler fra blandingsserie 2 med varierende cementindhold i bindemiddel. Udtørringsklimaet er 45-50 % RF og 20-21 °C. Mørtlerne har ved forsøgets start været vandlagret i 2 mdr. ved ca. 20 °C. Mørtlerne indeholder 40 vol-% bindemiddel og 60 vol-% kvartssand. C 1,5, C 3,..., refererer til et cementindhold på 1,5 vol-%, 3 vol-% cement af cement + flyveaske i bindemidlet. Mikrosilika udgør 25 vol-% af bindemiddelpartiklerne.



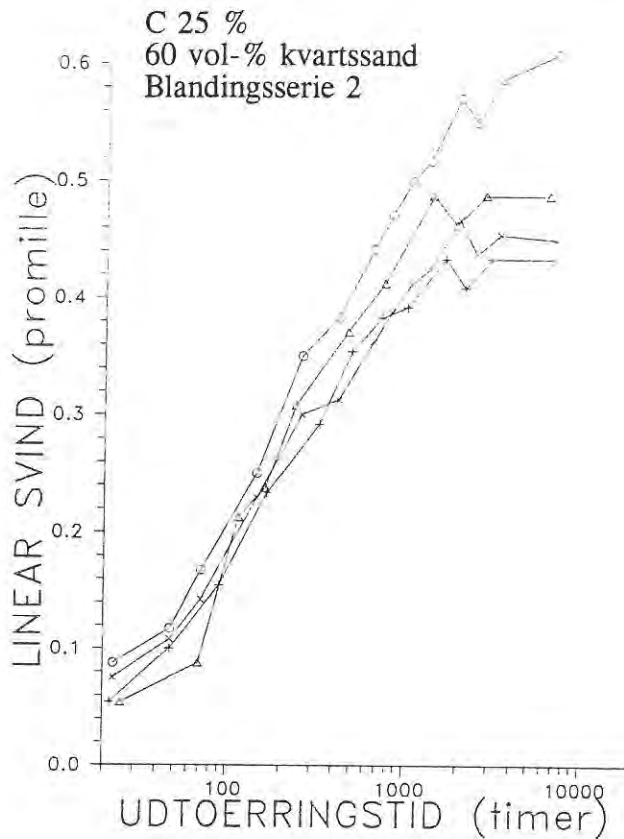
Figur 6.6.5. Massetab i forhold til masse ved udtøringsstart som funktion af udtørringstid for LCD-mørtler fra blandingsserie 2 med varierende cementindhold i bindemiddel. Det tilhørende udtørringssvind for prøverne er vist i figur 6.6.4, hvor forsøgsbetingelserne er beskrevet.



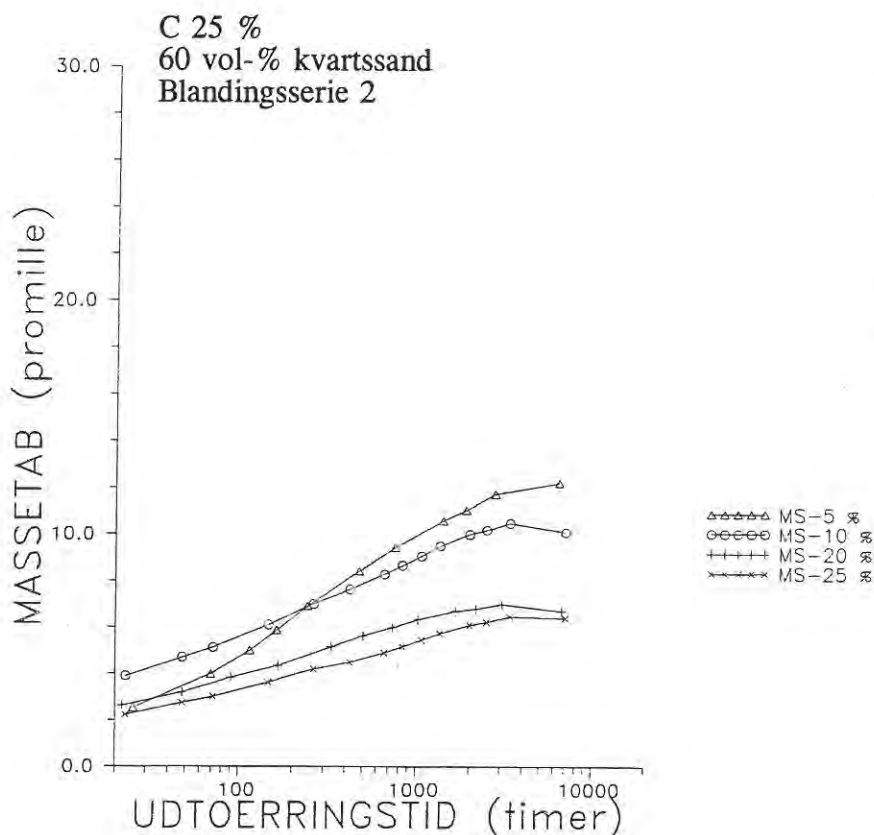
Figur 6.6.6. Lineært udtørringssvind som funktion af udtørringstid for LCD-mørtler fra blandingsserie 1 med varieret mikrosilikaindhold i bindemiddel. Udtørringsklimaet er 45-50 % RF og 20-21 °C. Mørtlerne har ved forsøgets start været vandlagret i 2 mdr. ved ca. 20 °C. Mørtlerne indeholder 40 vol-% bindemiddel og 60 vol-% kvartssand. MS 5, MS 10, ..., refererer til et mikrosilikaindhold på 5 vol-%, 10 vol-% af binderpartiklerne. Cementindholdet udgør 25 vol-% af cement + flyveaske.



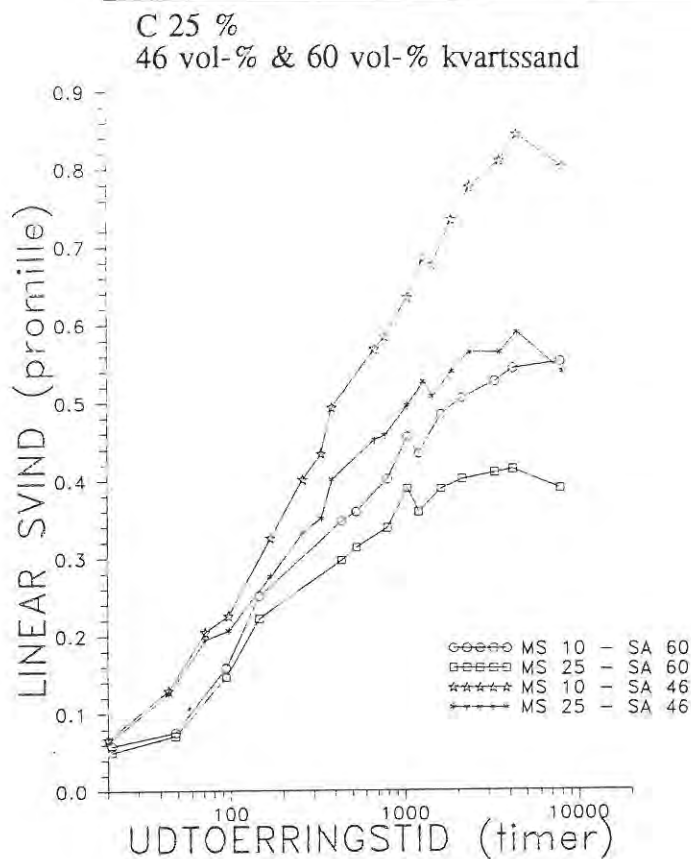
Figur 6.6.7. Massetab i forhold til masse ved udtørringsstart som funktion af udtørringstid for LCD-mørtler fra blandingsserie 1 med varieret mikrosilikaindhold i bindemiddel. Det tilhørende udtørringssvind for prøverne er vist i figur 6.6.6, hvor forsøgsbetingelserne er beskrevet.



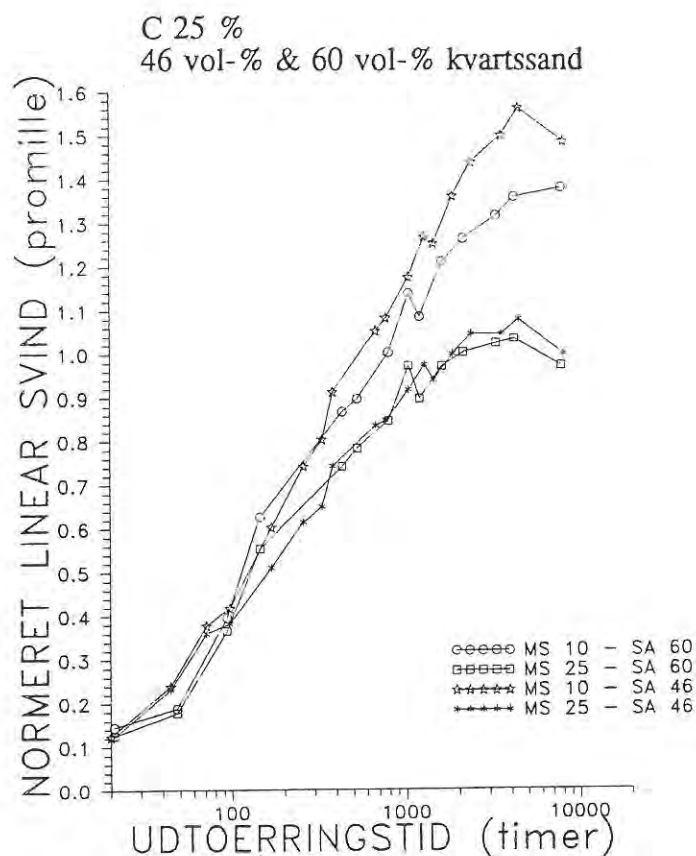
Figur 6.6.8. Lineært udtørringssvind som funktion af udtørringstid for LCD-mørtler fra blandingsserie 2 med varierende mikrosilicaindhold i bindemiddel. Udtørringsklimaet er 45-50 % RF og 20-21 °C. Mørtlerne har ved forsøgets start været vandlagret i 2 mdr. ved ca. 20 °C. Mørtlerne indeholder 40 vol-% bindemiddel og 60 vol-% kvartssand. MS 5, MS 10, ..., refererer til et mikrosilicaindhold på 5 vol-%, 10 vol-% af binderpartiklerne. Cementindholdet udgør 25 vol-% af cement + flyveaske.



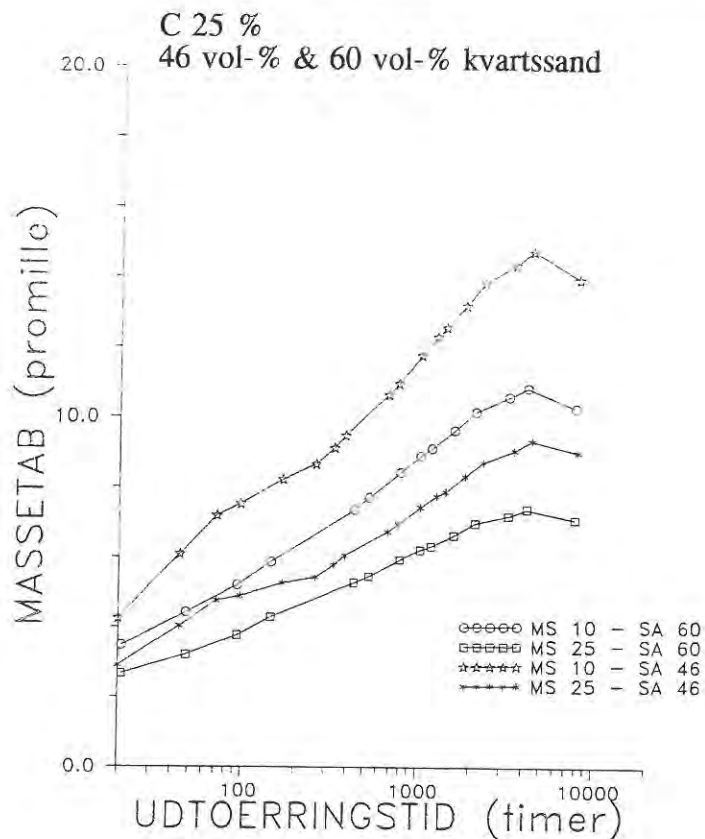
Figur 6.6.9. Massetab i forhold til masse ved udtøringsstart som funktion af udtørringstid for LCD-mørtler fra blandingsserie 2 med varierende mikrosilicaindhold i bindemiddel. Det tilhørende udtørringssvind for prøverne er vist i figur 6.6.8, hvor forsøgsbetingelserne er beskrevet.



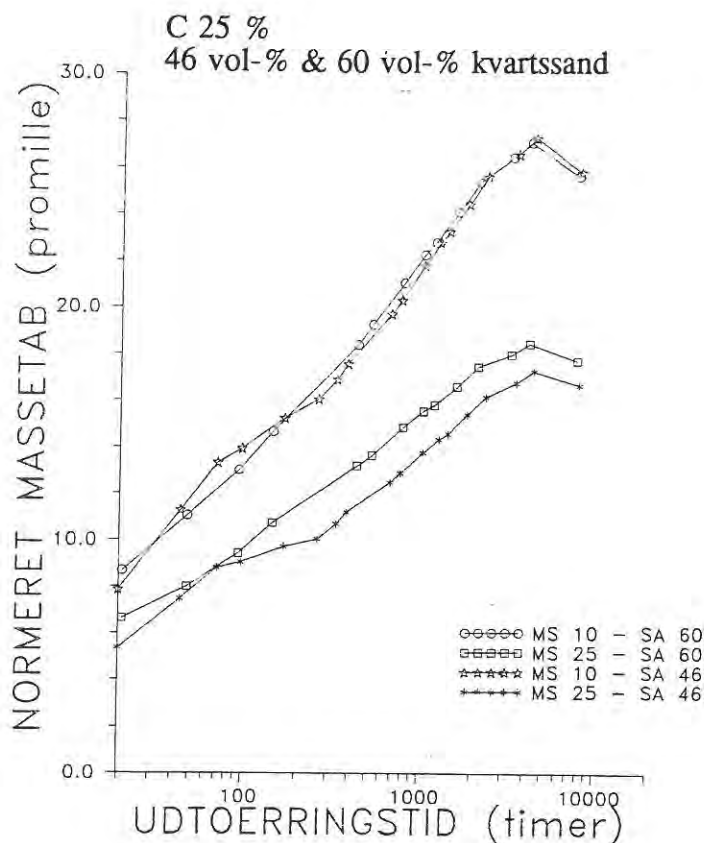
Figur 6.6.10. Lineært udtørringssvind som funktion af udtørringstid for LCD-mørtler fra blandingsserie 1 med varieret mikrosilikaindhold i bindemiddel og varieret sandindhold. Udtørningsklimaet er 45-50 % RF og 20-21 °C. Mørtlerne har ved forsøgets start været vandlagret i 2 mdr. ved ca. 20 °C. Mørtlerne indeholder h.h.v. 46 vol-% og 60 vol-% kvartssand. Mikrosilikaindholdet er h.h.v. 10 vol-% og 25 vol-% af binderpartiklerne. Cementindholdet udgør 25 vol-% af cement + flyveaske.



Figur 6.6.11. Lineært udtørringssvind normeret med hensyn til indhold af bindemiddel som funktion af udtørringstid for LCD-mørtler fra blandingsserie 1 med varieret mikrosilikaindhold i bindemiddel og varieret sandindhold. Udtørningsklimaet er 45-50 % RF og 20-21 °C. Mørtlerne har ved forsøgets start været vandlagret i 2 mdr. ved ca. 20 °C. Mørtlerne indeholder h.h.v. 46 vol-% og 60 vol-% kvartssand. Mikrosilikaindholdet er h.h.v. 10 vol-% og 25 vol-% af binderpartiklerne. Cementindholdet udgør 25 vol-% af cement + flyveaske.



Figur 6.6.12. Massetab i forhold til masse ved udtørningsstart som funktion af udtørningstid for LCD-mørtler fra blandingsserie 1 med varieret mikrosilikaindhold i bindemiddel og varieret sandindhold. Udtørningsklimaet er 45-50 % RF og 20-21 °C. Mørtlerne har ved forsøgets start været vandlagret i 2 mdr. ved ca. 20 °C. Mørtlerne indeholder h.h.v. 46 vol-% og 60 vol-% kvartssand. Mikrosilikaindholdet er h.h.v. 10 vol-% og 25 vol-% af binderpartiklerne. Cementindholdet udgør 25 vol-% af cement + flyveaske.



Figur 6.6.13. Massetab i forhold til masse ved udtørningsstart normeret med hensyn til indhold af bindemiddel som funktion af udtørningstid for LCD-mørtler fra blandingsserie 1 med varieret mikrosilikaindhold i bindemiddel og varieret sandindhold. Udtørningsklimaet er 45-50 % RF og 20-21 °C. Mørtlerne har ved forsøgets start været vandlagret i 2 mdr. ved ca. 20 °C. Mørtlerne indeholder h.h.v. 46 vol-% og 60 vol-% kvartssand. Mikrosilikaindholdet er h.h.v. 10 vol-% og 25 vol-% af binderpartiklerne. Cementindholdet udgør 25 vol-% af cement + flyveaske.

6.6.3. Diskussion af fejlkilder ved forsøget.

Bestemmelsen af korrekte startværdier af masse og relativ længde i forhold til referencestang er en forudsætning for anvendelige resultater fra resten af forsøget. Forkerte begyndelsessværdier vil give en gennemgående fejl i forsøget, da værdierne er grundlag for svind- og masseændringsbestemmelsen.

Længdeændringer af henholdsvis målespids, referencestang og mørtelprisme p.g.a. eventuelle udsving i temperaturen vil bevirke fejlagtige resultater. En vurdering af eventuelle termiske deformationer er foretaget i appendix. Af beregningerne fås, at fejlen ved en temperaturændring på 1 °C udgør af størrelsesordenen 8 % af de typisk målte længdeændringer fra gang til gang, og ca. ½ - 1 % af det totale svind efter ca. 125 - 150 dage. En kraftig udtørring af prøverne vil bevirke en afkøling af prøverne. Prøvernes temperatur vil afvige fra rumtemperaturen. Ved en måling af prøvernes egentemperatur ville det være muligt at korrigere for temperaturafvigelse. Der er imidlertid ikke foretaget måling af prøvernes temperatur under forsøget. Rumtemperaturen under udtørningsforsøget har været meget stabil mellem 20 og 21 °C.

Hvis prismet udbøjer under længdemålingen, introduceres der en fejl. Der vil ved mørtelprismerne være tale om små fejl, som negligeres.

6.6.4. Diskussion af usikkerheder ved forsøget.

Usikkerheder ved forsøget omfatter måleusikkerheder og usikkerheder i forbindelse med variation indenfor og mellem nominelt ens blandinger.

Måleusikkerheder består bl.a. af, hvor konstant temperatur og RF er under forsøget, og af nøjagtigheden, hvormed længde og masse kan bestemmes. Klimaet i udtørningsrummet varierer i området 45 - 50 % RF og 20 - 21 °C. Den relative længde af prismerne måles med en nøjagtighed på 0,01 mm. Det svarer til en ubestemthed på svindbestemmelsen på $0,01 \text{ mm} / 400 \text{ mm} = 0,025 \text{ ‰}$. Slutsvindet for C 3 % ligger i området omkring 0,25 ‰. Ubestemtheden udgør for denne prøve omkring 10 % af slutsvindet - altså en stor usikkerhed. De øvrige prøvers slutsvind er større, og dermed er usikkerheden mindre. Massen bestemmes med en nøjagtighed på 0,1 g. Efter knap ½ års udtørring er massetabet for C 100 %, som har mindst massetab, omkring 4,4 ‰ af startmassen svarende til ca. 10 g. Ubestemtheden på bestemmelsen af massetabet er således 1 %.

Usikkerheden i forbindelse med variation indenfor og mellem nominelt ens blandinger er svær at kvantisere. Første bidrag indgår i spredningen på forsøgsresultaterne. Sidstnævnte bidrag er vurderet ud fra variationsbredden mellem resultaterne fra nominelt ens blandinger.

6.6.5. Diskussion af forsøgsresultater.

Tendenserne fra forsøgsresultaterne sammenfattes i følgende punkter. Den efterfølgende diskussion danner grundlag for punkterne.

- Generelt ses et stigende slutsvind med øget et indhold af cement i finpartikelde-

len til og med 25 vol-% cement af cement + flyveaske. Slutsvindet er ikke nået ved forsøgets ophør for C 50 % og C 100 %. For C 50 % tyder forsøgsresultaterne på, at tendensen fortsætter, mens det ikke er muligt at forudsige slutsvindet for C 100 %.

- Udtørringshastigheden samt massetabet falder med øget indhold af cement i finpartikeldelen.
- Der er tendens til, at svindet falder med øget indhold af mikrosilika. Svindforløbene for mørtler med varieret mikrosilikaindhold er ikke meget forskellige. MS 0 % afviger dog lidt fra de øvrige blandinger. Ved forsøgets ophør er slutsvind ikke nået, og det formodes, at billedet af slutsvindet som funktion af mikrosilikaindhold ændres i forhold til billedet af det foreløbige svind.
- Udtørringshastighed og massetab falder med øget indhold af mikrosilika indtil ca. 25 vol-% mikrosilika, hvorefter der ses en stigning i udtørringshastighed og massetab. Der er ikke stor forskel i udtørringsforløbene, dog afviger MS 0 % noget fra de andre blandinger.
- For MS 25 % er bindemidlets svindforløb uafhængigt af indholdet af tilslag. For MS 10 % er bindemidlets svind gennem stort set hele forløbet mindre for SA = 60 % end for SA = 46 %.
- Udtørringshastigheden er for MS 10 % uafhængigt af sandindholdet. For MS 25 % er udtørringsforløbene for SA = 46 % og SA = 60 % stort set parallelle, med størst massetab for SA = 60 %.

Generelt kan man af figurerne for h.h.v. svind og massetab se forskellene i målingernes nøjagtighed. Massetabskurverne giver et billede af en jævn, kontinuert udtørring af prøverne, mens svindkurverne er meget ujævne, hvilket antagelig skyldes for stor unøjagtighed i bestemmelsen af længdeændringerne.

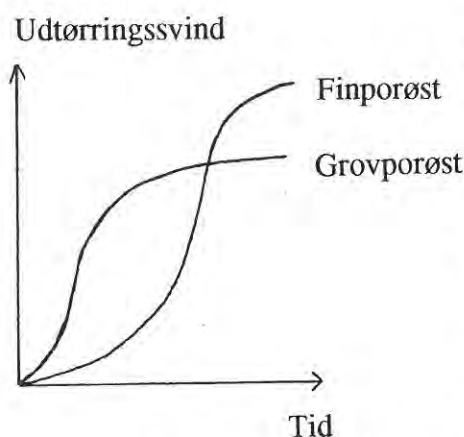
Mange af de sidste måleresultater (efter 270 - 337 dages udtørring) viser, at massetabet er negativt i forhold til de næstsidste målinger efter ca. 125 - 170 dages udtørring. Det skyldes formodentlig en ensidig fejl f.ex. p.g.a. klima.

LCD-mørtelprismerne med varieret cementindhold har meget forskellige udtørringsforløb. Med stigende cementindhold falder udtørringshastigheden og mængden af udtørret vand. Udtørringskurverne indikerer, at de cementfattige mørtelprismer er kommet i ligevægt med 20 °C og 50 % RF ved forsøgets næstsidste måling efter ca. 3-4000 timers udtørring (\approx 125 - 170 dage). Kurverne for de øvrige prøver indikerer, at der fortsat sker udtørring. Det stemmer overens med, at bindemidlerne får en øget tæthed og finporøs struktur med et øget indhold af cement, når cementen kan hydratisere fuldstændigt. De cementfattige systemer har en grov struktur, hvori transporten af vand forløber hurtigere end i de finporøse materialer. De cementrige systemer, C 50 % og C 100 %, indeholder utilstrækkeligt vand til fuldstændig hydratisering af cementen. Imidlertid forventes systemerne fortsat at hydratisere ved udtørringsforsøgets start efter 2 måneders vandlagring, og mængden af hydratiseringsprodukter kan dermed antages at være proportional med cementmængden. Hvis hydratiseringen modsat var ophørt, ville C 50 % og C 100 %

stort set have samme mængde hydratiseringsprodukter.

Under antagelse af at porerne er cirkulær-cylindriske, og at kontaktvinklen $\theta = 0$, vil de porer, der er større end Kelvinradius ved ligevægt med RF = 50 % og 20 °C udtørre. Det svarer til porer > ca. 1,6 nm. De grovporøse prøver vil have et større massetab under forsøget end de finporøse prøver. I de finporøse prøver med en stor andel af porer med radius mindre end $\approx 1,6$ nm, vil porerne forblive vandfyldte, og vandet vil være i træk-spænding. Massetabet bliver mindre end for de grovporøse prøver.

Svindforløbet for mørtelprismerne med varieret cementindhold giver ikke et helt klart billede af svindforløbenes variation med ændret cementindhold. Dels ville forsøget have givet et mere klart billede, hvis samtlige prismen var nået i ligevægt, og udtørringen var ophørt ved forsøgets ophør, og dels ville en større nøjagtighed af måleudstyret have forbedret muligheden for nøjagtig identifikation af forskellige svindforløb. Imidlertid kan tendenser af svindforløbets variation med ændret cementindhold ses af forsøget. Slutniveauet for udtørringssvindet af de cementfattige mørtelprismer er lavere end det slutniveau, som prismen med højere cementindhold ser ud til at ende ved. Slutniveauet for udtørringssvindet for de cementfattige prismen ligger i området 0,25 - 0,36 ‰. Slutniveauet for de øvrige prismen er ikke nået ved forsøgets ophør, og kendes ikke. Ved forsøgets ophør efter ca. 6500-8000 timers udtørring er udtørringssvindet for C 12,5 %, C 25 %, C 50 % og C 100 % h.h.v. af størrelsesordenen 0,38-0,39 ‰, 0,41-0,45 ‰, 0,43-0,44 ‰ og 0,29 ‰. Prøverne fra 1. blandingsserie har generelt et lidt mindre svind end prøverne fra 2. blandingsserie selv ved længere udtørringstid. I bilag ses figurer, der viser variationsbredden for svind- og massetabsforløb for de nominelt ens blandinger med varieret cementindhold. For prøverne med varieret cementindhold er variationsbredden for massetabskurverne for de cementfattige prøver, C 1,5 %, C 3 % og C 6 %, af størrelsesordenen 2 - 4 ‰. Dog lidt større i begyndelsen af forsøget for C 3 %. For C 12,5 % og C 25 % er variationsbredden ca. 1 - 1½ ‰, for C 50 % ca. ½ - 1 ‰ og for C 100 % ca. 0 - ½ ‰. For samtlige prøver med varieret cementindhold er variationsbredden for udtørringssvindet ca. 0,05 - 0,07 ‰, dog lidt mindre for C 6 % og C 12,5 %. En forskel på 0,05 - 0,07 ‰ mellem kurverne svarer til ca. 15 - 20 % af svindet ved forsøgets ophør, altså en væsentlig del.



Figur 6.6.14. Skitseret forløb af udtørringssvind i finporøst og grovporøst materiale.

Udtørringssvind formodes at forløbe som skitseret i figur 6.6.14 for h.h.v. et finporøst og et grovporøst materiale. - Transporthastigheden i et grovporøst materiale vil være større end i et finporøst materiale. Således vil vand forsvinde hurtigere fra det grovporøse materiale og dermed bevirke svind. Imidlertid vil flere porer i det grovporøse materiale udtørre helt i forhold til i det finporøse materiale, hvor de fine porer vil forblive vandmættede, og svindet p.g.a. kapillareffekt vil ophøre. Det totale udtørringssvind bliver derfor mindre i det grovporøse materiale. Det irrever-

sible slutsvind for materialerne tilskrives en effekt fra reduceret disjoining pressure. Det

grovporøse materiale vil i forhold til det finporøse materiale have et større svind i begyndelsen, men et mindre slutsvind.

Det vil således betyde, at de grovporøse, cementfattige materialer vil have et større svind i begyndelsen af udtørningsforløbet end de finporøse, cementrige materialer. Til gengæld vil slutsvindet for de grovporøse materialer være mindre end for de finporøse materialer.

Denne tendens kan anes af forsøgene, men kommer ikke klart frem, da de finporøse, cementrige materialer ikke har nået ligevægtstilstand. Generelt vokser slutsvindet med stigende indhold af cement indtil C 25 %. Herefter kan der ikke på baggrund af forsøgsresultaterne siges om den tendens fortsætter for C 50 % og C 100 %. Forsøgsresultaterne kan tyde på, at tendensen fortsætter for C 50 % ved en fortsættelse af forsøget. For C 100 % er det svært på baggrund af forsøgsresultaterne at skønne slutsvindet.

En RF-sænkning inde i prøverne under hydratiseringen ved vandlagring inden udtørningsforsøget betyder, at prøverne allerede under vandlagringen har fået et svind. Et fugtprofil i en prøve kunne f.ex. være, at RF ved prøvens kant er 100 %, mens RF midt i prøven er 75 %. Ved udtørring (20 °C, 50 % RF) skal der da udtørres mindre vand, og det totale udtørringssvind, der måles, er mindre, end hvis hele prøven havde været i ligevægt med RF = 100 %.

RF-sænkningen afhænger af mængden af cementhydratisering samt af strukturen i materialet. En stor mængde hydratiseringsprodukter betyder, at der er forbrugt en stor mængde vand til hydratiseringen. I et finporøst materiale vil det give anledning til en stor RF-sænkning over menisker i væskefyldte fine porer med vand i træk. I de grovporøse materialer dannes dampfyldte hulrum. De grovporøse materialer vil ved vandlagring få transporteret vand ind i materialet til compensation for vandforbruget til hydratisering og dannelsen af hulrum. *Transporten af vand ind i de finporøse materialer sker langsommere.* Da de finporøse, cementrige materialer samtidig har et stort vandforbrug til hydratisering, er der mulighed for selvudtørring selv under vandlagring.

Sorptionsforsøg ved forskellige RF-værdier med knuste bindemiddelprøver (oprindelig ø 14 mm x ca. 55 mm), der har været lagret i mættet kalkvand i ca. 1½ - 2 år viser, at C 100 %-prøven ikke var i ligevægt med 100 % RF, men med en værdi omkring 75 % RF, C 50 %-prøven var i ligevægt med en værdi mellem 75 og 82 % RF, og C 25 %-prøven var i ligevægt med en værdi mellem 82 og 95 % RF. Prøverne har hydratiseret længere tid end mørtelprismerne, med der har samtidig også været længere tid til at transportere vand tilbage til prøven. Det kan tyde på, at der kan være RF-sænkning involveret i udtørningsforsøget for de cementrige mørtler.

I forbindelse med bestemmelse af elasticitetsmodul er der foretaget volumenbestemmelse af mørtelcylindre svarende til mørtelprismerne med samme lagring. Volumenbestemmelsen er foretaget på afformningstidspunktet og med passende tidsintervaller i en periode længere end de 2 måneder, som mørtelprismerne er vandlagret inden udtørring. Det er imidlertid ikke muligt at påvise volumenændringer af promillestørrelse p.g.a. utilstrækkelig vejenøjagtighed.

LCD-mørtelprismerne med varieret mikrosilika-indhold har ikke så forskellige udtørningsforløb som mørtlerne med varieret cementindhold. Mørtelprismerne uden mikrosilika har en større udtørningshastighed og et større vandtab end de øvrige prismen med mikrosilika. Det stemmer overens med, at strukturen i MS 0 % er mere grovporøs end i materialerne med mikrosilika.

Med et øget indhold af mikrosilika indtil 30 vol-% af binderpartiklerne falder udtørningshastigheden og mængden af udtørret vand, men forskellene mellem de enkelte blandinger

er ikke store. MS 5 %, MS 10 % og MS 30 % har udtørringsforløb, der ligner hinanden meget, og MS 20 % og MS 25 % har ensartede udtørringsforløb. Det tyder på, at strukturen gradvis bliver mere finporøs med et øget indhold af mikrosilika, indtil et indhold på ca. 25 vol-% af binderpartikler, hvorefter materialet bliver mindre finporøst med et øget indhold af mikrosilika.

Ud fra det målte svindforløb for mørtelprismer med varieret mikrosilikaindhold er det svært at vurdere forskellene i slutsvindet for de enkelte blandingstyper. MS 0 % har gennem hele udtørringsforsøget haft størst svind. De mest mikrosilikarige mørtler, MS 20 %, MS 25 % og MS 30 % har gennem forsøget groft set haft ensartet svindforløb, og ved forsøgets ophør har de mindst svind. MS 10 % har et lidt større svind end MS 5 %. Slutsvindet er ikke nået ved forsøgets ophør.

I bilag ses figurer, der viser variationsbredden for svindforløb og massetabsforløb for de to nominelt ens blandinger med varieret mikrosilikaindhold. Af massetabskurverne ses, at variationsbredden for MS 10 % og MS 20 % er mindre end ca. 0,5 ‰. Det samme gælder for MS 5 % efter ca. 100 timer; indtil ca. 100 timer er variationsbredden op til 1,5 ‰. For MS 25 % er variationsbredden gennem hele forsøget ca. 1 ‰. Forskellen mellem udtørringssvindet for de to blandinger er ca. 0,02 - 0,04 ‰ for MS 5 %, ca. 0,04 - 0,06 ‰ for MS 10 %, ca. 0,02 - 0,06 ‰ for MS 20 % og ca. 0,03 ‰ for MS 25 %. Variationsbredderne udgør af størrelsesorden op til ca. 10 % af slutsvindet.

Af de normerede kurver for udtørringssvind og massetab, figurerne 6.6.11 og 6.6.13, for mørtler med varieret sandindhold og varieret mikrosilikaindhold ses, at massetabet for mørtler med 10 vol-% mikrosilika stort set er uafhængigt af indholdet af sand. For de samme prøver måles et lidt større svind normeret m.h.t. bindemiddelindhold for mørtlen med 46 vol-% sand i forhold til mørtlen med 60 vol-% sand. Det forklares med en mindre stivhed af materialet med 46 vol-% sand i forhold til materialet med 60 vol-% sand. For mørtlerne med 25 vol-% mikrosilika af binderpartiklerne ses et større normeret massetab for mørtlen med 60 vol-% sand end for mørtlen med 46 vol-% sand. Kurverne er stort set parallelle på nær i begyndelsen af forsøget. Det normerede svindforløb viser, at svindet relateret til bindemidlet er uafhængigt af sandindholdet.

6.7. Hydratiseringssvind.

Hydratiseringssvind er svind forårsaget af forbrug af vand til hydratisering af cementen under dannelse af hydratiseringsprodukter med et mindre volumen end udgangsprodukterne. De fine gelporer kan forblive vandmættede med vand i trækspænding ned til lave RF-værdier. De grovere porer kan ikke forblive vandmættede, men vil udtørre. Trækspændingerne i porevæsken modsvares af trykspændinger i faststoffet. Trykspændingerne i faststoffet medfører deformation af faststofskelettet - svind. Størrelsen af hydratiseringssvindet er bestemt dels af faststofskelettets stivhed og dels af størrelsen af trykspændingerne i faststoffet. Størrelsen af trykspændingerne afhænger af materialets porøsitet, porestørrelser og hydratiseringsaktivitet.

Hydratiseringssvind-forsøget inkluderer bestemmelse af det autogene svind, dvs. i et lukket system ved en isotherm proces, forårsaget af selvudtørring, når cementen hydratiserer, i LCD-bindemidler med varieret indhold af cement.

Formålet med bestemmelse af hydratiseringssvindet er at

- 1) Undersøge effekten af cementindholdet i finpartikeldelen. Cementindholdet i bindemidlerne er h.h.v. 6 vol-%, 25 vol-%, 50 vol-% og 100 vol-% af cement + flyveaske.
- 2) Foretage kvalitative skøn over bindemidlernes struktur ud fra svindresultaterne baseret på teoretiske svindmekanismer i simple, fiktive systemer.
- 3) Sammenligne to metoder til bestemmelse af hydratiseringssvind - ballonforsøg, der er baseret på måling af volumetrisk deformation ud fra ændring af opdrift på bindemiddel indstøbt i en ballon, og dilatometerforsøg, der er baseret på måling af lineær deformation af bindemiddel, udstøbt i deformérbare rør, ved anvendelse af flytningstransducere.

Da hydratiseringssvind er bestemt af porøsitet, porestørrelser, RF-sænkning og elasticitetsmodul må der forventes stor forskel i LCD-bindemidlernes hydratiseringssvind-forløb.

I de friske bindemidler inden hydratiseringen er porestørrelserne af samme størrelsesorden i de forskellige bindemidler. Porøsiteten inden hydratisering varierer kun lidt mellem bindemidlerne - 27 % for C 6 % og 34 % for C 100 %. Under hydratiseringen af cementen bliver forskellen mellem bindemidlerne med forskelligt cementindhold større, idet såvel stivhed som porestørrelser og porøsitet ændres med cementshydratiseringen, samtidig med at vandforbruget i materialerne er forskelligt. Stivheden øges med øget hydratisering, samtidig med at porøsiteten mindskes. Den øgede stivhed og den mindskede porøsitet modvirker svind. Til gengæld bliver porestrukturen mere finporøs med øget hydratisering, hvilket fremmer svind. En øget hydratisering betyder et øget forbrug af vand, hvilket betyder større RF-sænkning i de finporøse materialer. De cementrige bindemidler vil p.g.a. øget mængde finporøs, svindaktivt hydratiseringsprodukt have stort potentiale for hydratiseringssvind. Til gengæld får de cementrige bindemidler stor stivhed og mindre porøsitet, som begge dele modvirker svind. De cementfattige bindemidler har et lille vandforbrug, og der dannes kun en lille mængde finporøse hydratiseringsprodukter, og de svindaktive mekanismer er således ikke så dominerende. Til gengæld har de cement-

fattige bindemidler også mindre stivhed og større porøsitet, og har dermed heller ikke stor modstand mod svind.

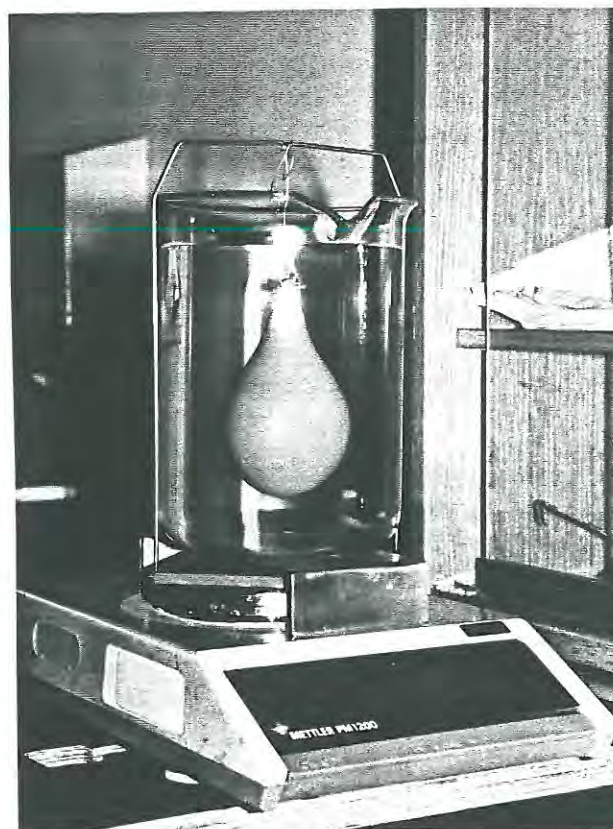
6.7.1. Forsøgsbeskrivelse.

Udstyr.

Hydratiseringssvindet er blevet målt dels som volumensvind v.h.a. ballonforsøg, og dels som lineært svind v.h.a. dilatometerudstyr, venligst udlånt af Bygningsafdelingen, Danmarks Ingeniør Akademi og Laboratoriet for Bygningmaterialer, Danmarks Tekniske Højskole.

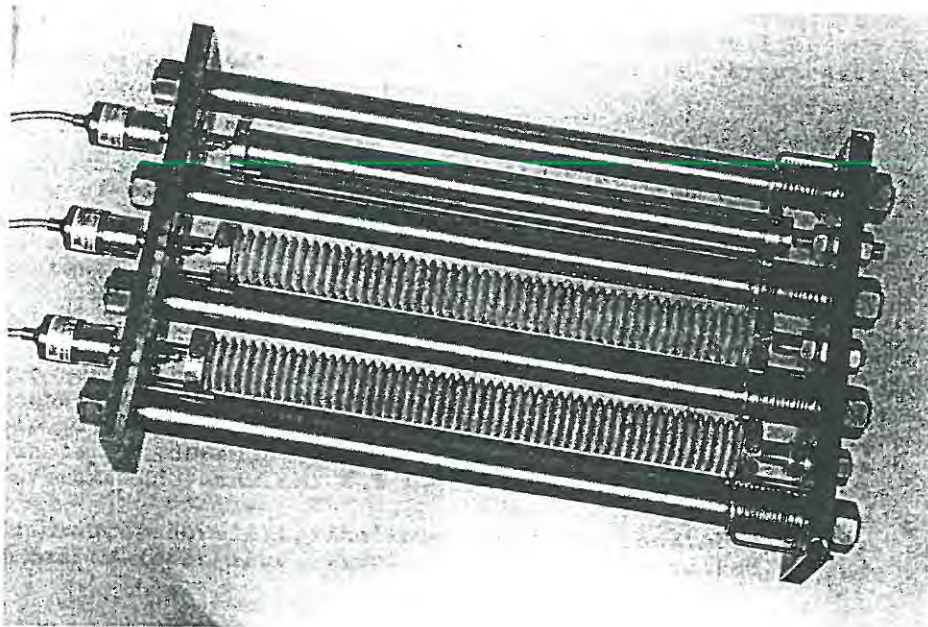
Ved ballonforsøget vejes bindemidlet indstøbt i en ballon under vand, hvorved volumenændringer kan bestemmes ud fra ændringer i opdrift. Massen under vand bestemmes med 0,001 g nøjagtighed. Forsøgsopstilling til ballonforsøg er vist i figur 6.7.1.

Figur 6.7.1. Forsøgsopstilling til ballonforsøg. Volumenændringer af bindemidlet, der er omsluttet af en ballon, bestemmes ud fra ændringer i opdriften på ballonen, der er nedsænket i væske.



Dilatometerudstyret består af en ramme, hvori bindemiddelprøver, udstøbt i deformérbare plasticrør, anbringes. Bindemidlernes længdedeformation måles v.h.a. flytningstransducere. Dilatometeret er anbragt i et termostateret kar med polyalkylen-glycol som termostatvæske. Polyalkylen-glycol er en væske med ekstrem lav elektrisk ledningsevne, hvilket er vigtigt med elektriske komponenter neddyppet i væsken. Væsken bidrager til yderligere nedsættelse af friktionen mellem dilatometerets bærestænger og plasticrørene. Endvidere er væsken svært fordampelig, hvilket betyder, at tildækning af væsken kan undgås. Dilatometerudstyret ses i figur 6.7.2. For yderligere beskrivelse af udstyret henvises til Jensen /23/.

Figur 6.7.2. Dilatometerudstyr til måling af længdedeformation af bindemidler udstøbt i deformérbare plasticrør. Længdedeformationen måles v.h.a. flytningstransducere. Fra Jensen /23/.



Prøver.

Følgende bindemidler med varieret cementindhold er i projektet blevet undersøgt med henblik på hydratiseringssvind: C 6 %, C 25 %, C 50 % og C 100 %. En prøve fra hver af to nominelt ens blandinger (= ialt 2 prøver) er blevet analyseret med ballonmetoden ved ca. 20 °C for hver blandingstype. I dilatometeret er to prøver fra én blanding af hver type analyseret ved ca. 20 °C, og to prøver fra en anden blanding er analyseret ved ca. 30 °C. Varigheden af forsøgene varierer for de enkelte bindemidler, da svindforløbene er forskellige. Der er målt længst tid på de cementrige bindemidler, ca. 2-3 uger.

Fremgangsmåde.

Ved ballonforsøget er ballon med bindemiddel vejet over vand inden forsøget startes. Massen af den neddyppede ballon registreres hvert 15. minut og opsamles på computer til videre bearbejdning.

Til dilatometerforsøget udstøbes bindemidlet i trekantskorrugerede plasticrør, der kan deformeres i længderetningen. Efter udstøbning og lukning placeres dilatometerprøverne i dilatometeret sammen med en invar-referencestang. Initallængden af de fyldte plasticrør bestemmes ved at måle udslaget fra flytningstransducerne for plasticrørene i forhold til udslaget fra referencestangen, hvis længde er kendt. Længdedeformationerne registreres med flytningstransducere hvert 15. minut, og data opsamles på datalogger for videre bearbejdning.

6.7.2. Forsøgsresultater.

Volumenændringer målt ved ballonforsøg og længdeændringer målt ved dilatometerforsøg er omregnet til lineært hydratiseringssvind. Sammenhørende værdier af lineært hydratiseringssvind og hydratiseringstid efter tilsætning af blandevand er optegnet i figurer for de forskellige bindemiddeltyper.

Samtlige ballonresultater for hver blandingstype er sammenlignet, ligesom samtlige dilatometerresultater for hver blandingstype er sammenlignet. Fra både ballon- og dilatometerforsøget er der udvalgt resultater fra én prøve af hver blandingstype, C 6 %, C 25 %, C 50 % og C 100 %, til vurdering af cementindholdets betydning for hydratiseringssvindet samt til vurdering af forskelle mellem ballon- og dilatometerresultater for de enkelte blandingstyper.

På figurerne ses som kurvehenvisning f.ex. "C 6 BALLON 280693", hvilket refererer til en blanding med cementindholdet 6 vol-% af cement + flyveaske. Svindet er målt ved et ballonforsøg, som er startet d. 28/6 1993.

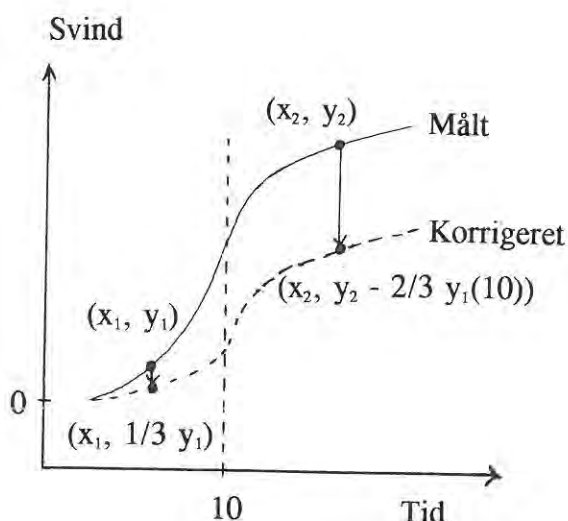
I figurerne 6.7.4 - 6.7.7 ses sammenlignende kurver af hydratiseringssvind som funktion af tid efter vandtilsætning fra de to ballonforsøg udført for hver enkelt blandingstype. Forsøgsresultaterne er korrigeret for forskelligt starttidspunkt i de to forsøg for at få en mere korrekt sammenligning af de to forsøg. Det betyder, at forsøgsresultaterne fra forsøget startet senest i forhold til vandtilsætning er korrigeret ved en lodret parallelforskydning, således at kurvens startpunkt falder sammen med det andet ballonforsøgs resultater. Korrektionen er foregået manuelt ud fra kurverne for de målte resultater, som ses i bilag. Figurerne med korrigerede kurver er således håndtegnede. Af figurerne fremgår det, hvilken af kurverne der er blevet parallelforskydet lodret.

I figurerne 6.7.8 - 6.7.11 ses de tilsvarende sammenlignende kurver fra dilatometerforsøg udført for hver enkelt blandingstype. Der er ikke foretaget nogen korrektion på kurverne.

I figurerne 6.7.12 - 6.7.15 er resultater fra ballon- og dilatometerforsøg sammenlignet for hver blandingstype. Resultaterne fra dilatometerforsøgene er korrigeret i figurerne, således at der er taget hensyn til bindemidlets væskeopførsel i begyndelsen og senere faststofopførsel. Korrektionen er foregået manuelt ud fra kurverne for de målte resultater, og figurerne er håndtegnede. I bilag ses de målte resultater fra h.h.v. ballon- og dilato-

terforsøg afbildet i samme figur for hver blandingstype. Ved korrektionen af dilatometerresultaterne til sammenligning med ballonresultater er det valgt at antage, at bindemidlets opførsel opdeles i væske- og faststoffase med en grænse til tiden $t = 10$ timer efter vandtilsætning. Under væskeopførslen indtil tiden $t = 10$ timer svarer de målte resultater snarere til volumensvind end lineært svind, hvis røret, der omslutter bindemidlet, er svært deformérbart i tværretningen. Det korrigerede kurvestykke indtil tiden $t = 10$ timer er en ret affinitet af det målte kurveforløb om x-aksen med forvandlingstal $1/3$. Efter tiden $t = 10$ timer er det målte kurveforløb blevet parallelforskydudt lodret, således at kurverne falder sammen til tiden $t = 10$ timer - dvs. parallelforskydningen = $-2/3$ af målt svind til tiden $t = 10$ timer. Korrektion for væske/faststof-opførsel er illustreret i figur 6.7.3.

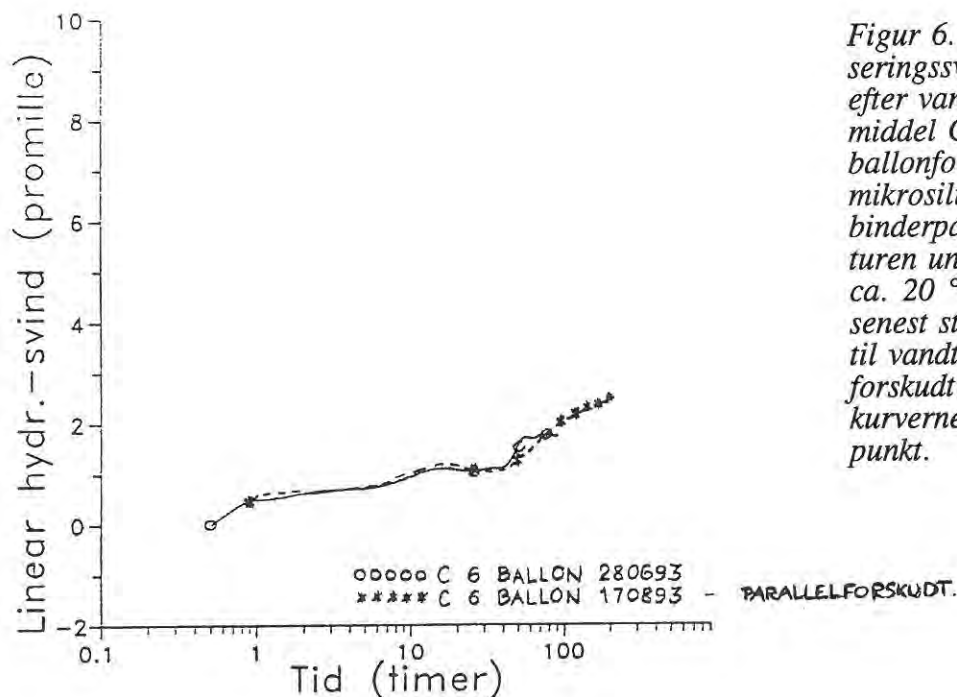
Figur 6.7.3. Illustration af korrektion for væske/faststof-opførsel for dilatometerforsøg. Det er antaget, at bindemidlet har væskeopførsel indtil 10 timer efter vandtilsætning, og herefter faststofopførsel. De målte forsøgsresultater korrigeres for væskeopførsel ved at dividere med 3 - dvs. at det korrigerede kurvestykke indtil tiden $t = 10$ timer er en ret affinitet af det målte kurvestykke om x-aksen med forvandlingstal $1/3$. Efter tiden $t = 10$ timer parallelforskydes det målte kurvestykke lodret med stykket $-2/3$ gange målt svind til tiden $t = 10$ timer, ($= -2/3 y_2(10)$).



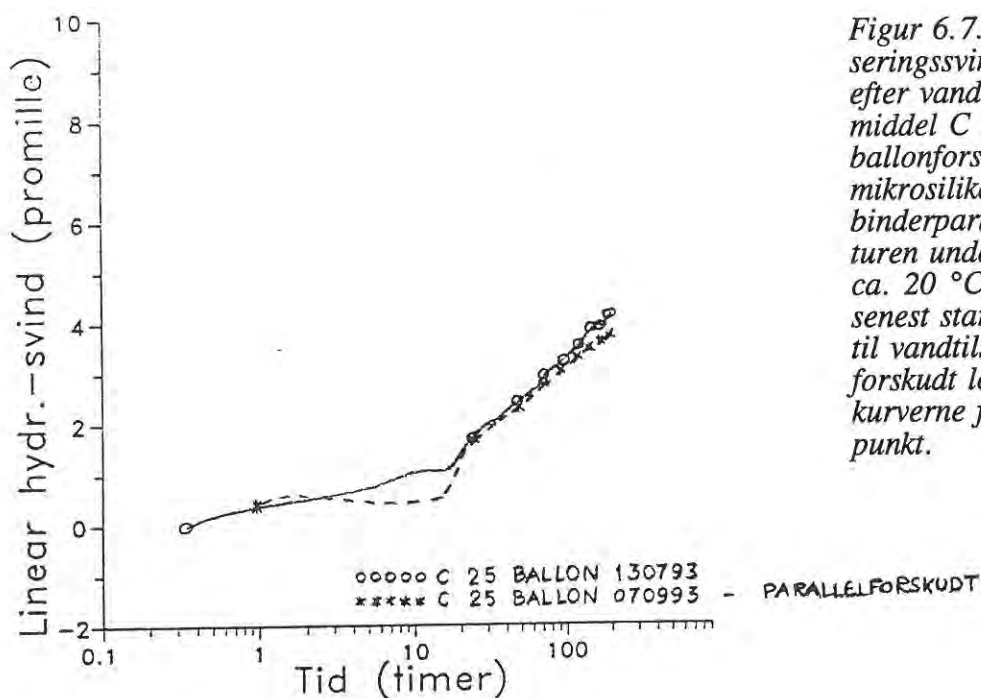
Efter at dilatometerkurven er korrigeret med hensyn til væske/faststof-opførsel, parallelforskydes hele kurven lodret af hensyn til forskellige starttidspunkter ved ballon- og dilatometerforsøg.

I figurerne 6.7.16 og 6.7.17 er vist svindresultater fra én prøve af hver blandingstype fra h.h.v. ballon- og dilatometerforsøg. Dilatometerkurverne er korrigeret m.h.t. væske/faststof-opførsel og er parallelforskydudt lodret af hensyn til starttidspunkt i forhold til ballonforsøg.

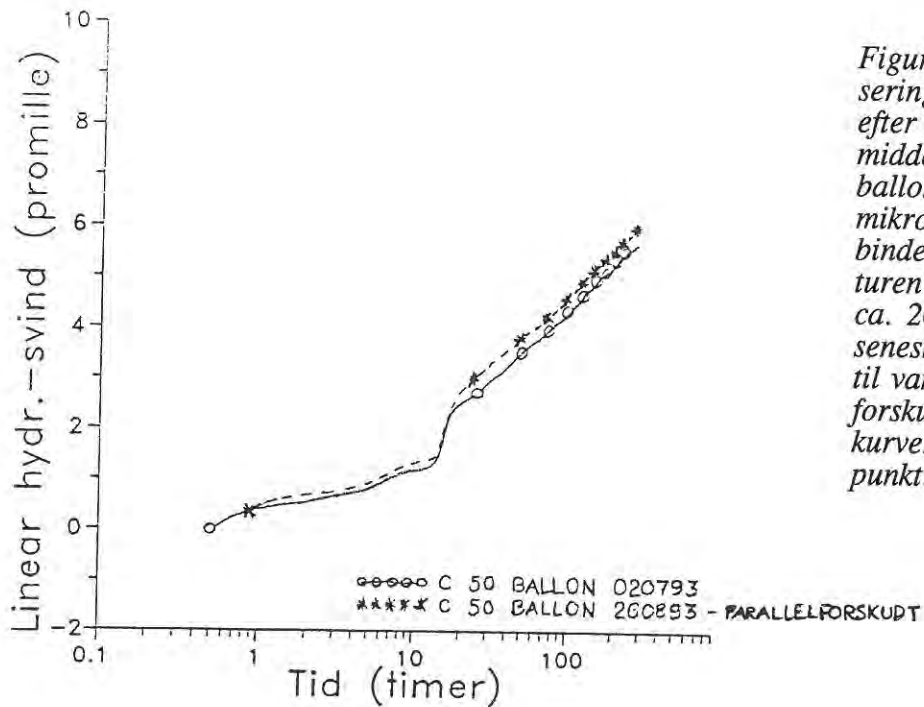
I figur 6.7.18 ses dilatometerresultater for C 6 % og C 50 % ved h.h.v. 20 °C og 30 °C. Kurverne er blevet korrigeret som nævnt ovenfor med henblik på væske/faststof-opførsel, men kurverne er ikke blevet parallelforskydudt lodret af hensyn til starttidspunkt. De tilsvarende kurver med de målte forsøgsresultater ses i bilag.



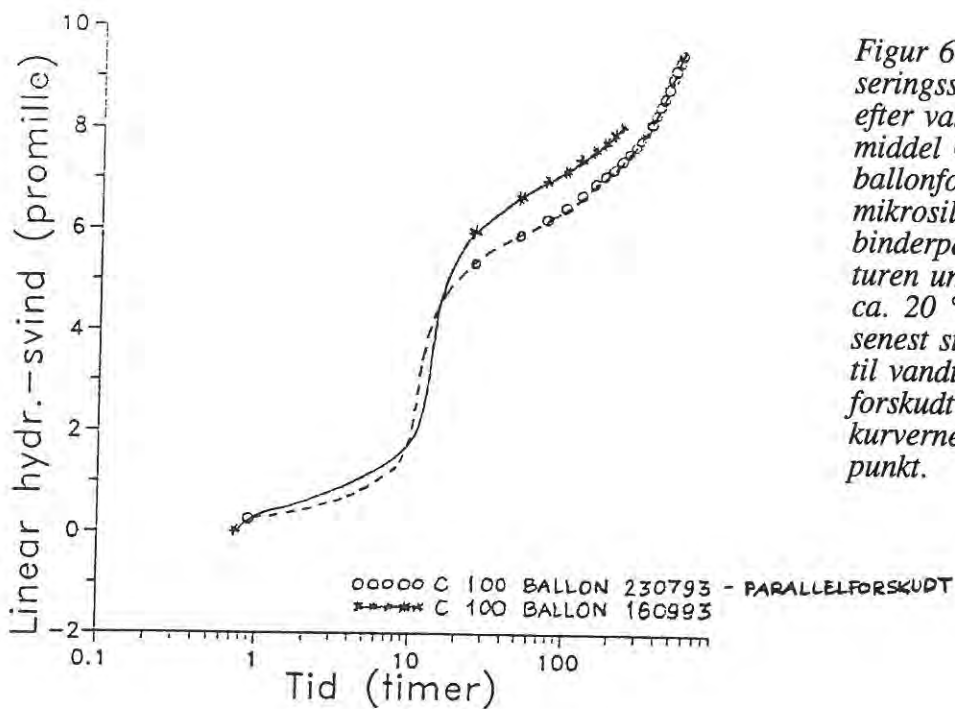
Figur 6.7.4. Lineært hydratiseringssvind som funktion af tid efter vandtilsætning for binde-middel C 6 % målt ved to ballonforsøg. Indholdet af mikrosilika er 25 vol-% af binderpartiklerne. Temperaturen under forsøget har været ca. 20 °C. Kurven for det senest startede forsøg i forhold til vandtilsætning er parallelforskudt lodret, således at kurverne falder sammen i startpunkt.



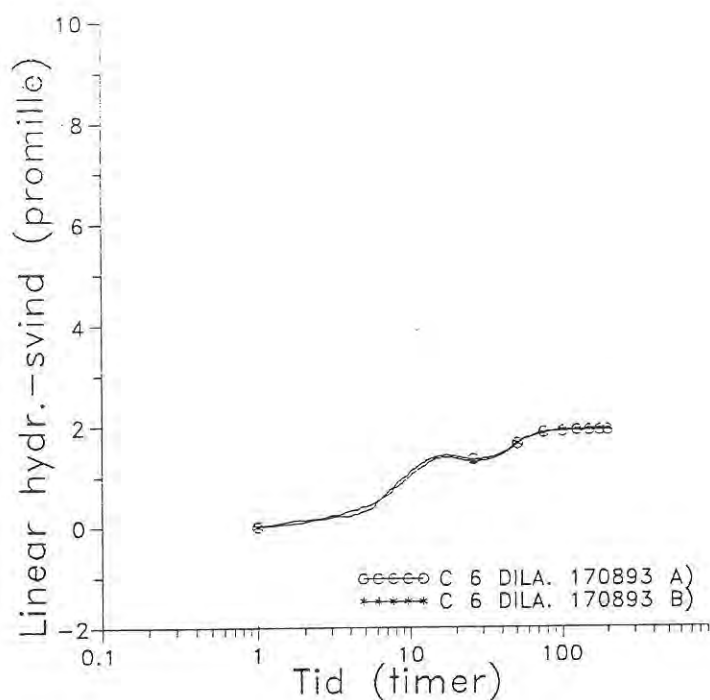
Figur 6.7.5. Lineært hydratiseringssvind som funktion af tid efter vandtilsætning for binde-middel C 25 % målt ved to ballonforsøg. Indholdet af mikrosilika er 25 vol-% af binderpartiklerne. Temperaturen under forsøget har været ca. 20 °C. Kurven for det senest startede forsøg i forhold til vandtilsætning er parallelforskudt lodret, således at kurverne falder sammen i startpunkt.



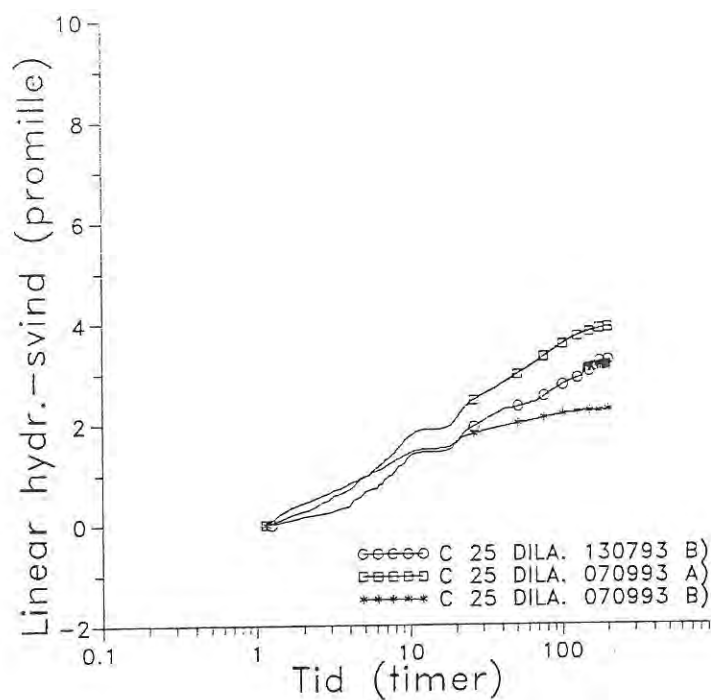
Figur 6.7.6. Lineært hydratiseringssvind som funktion af tid efter vandtilsætning for bindemiddel C 50 % målt ved to ballonforsøg. Indholdet af mikrosilika er 25 vol-% af binderpartiklerne. Temperaturen under forsøget har været ca. 20 °C. Kurven for det senest startede forsøg i forhold til vandtilsætning er parallelforskudt lodret, således at kurverne falder sammen i startpunkt.



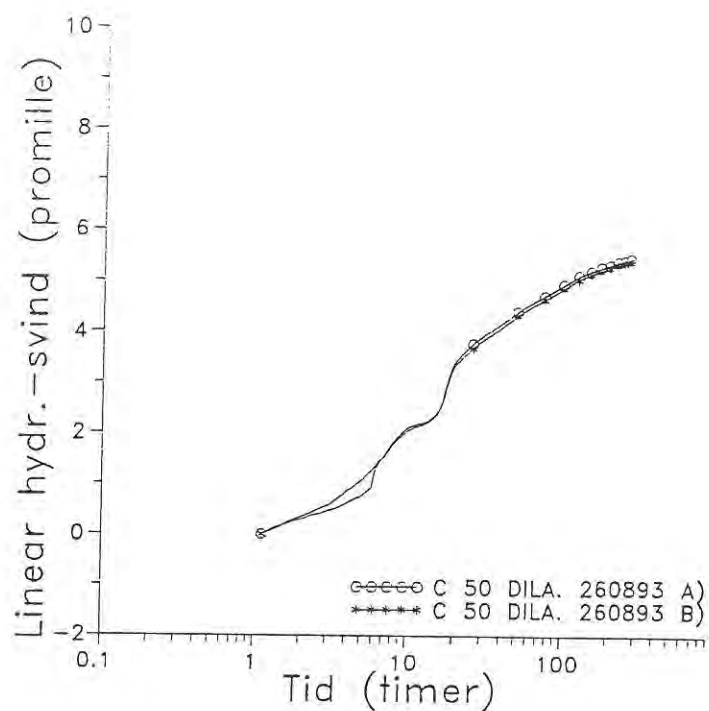
Figur 6.7.7. Lineært hydratiseringssvind som funktion af tid efter vandtilsætning for bindemiddel C 100 % målt ved to ballonforsøg. Indholdet af mikrosilika er 25 vol-% af binderpartiklerne. Temperaturen under forsøget har været ca. 20 °C. Kurven for det senest startede forsøg i forhold til vandtilsætning er parallelforskudt lodret, således at kurverne falder sammen i startpunkt.



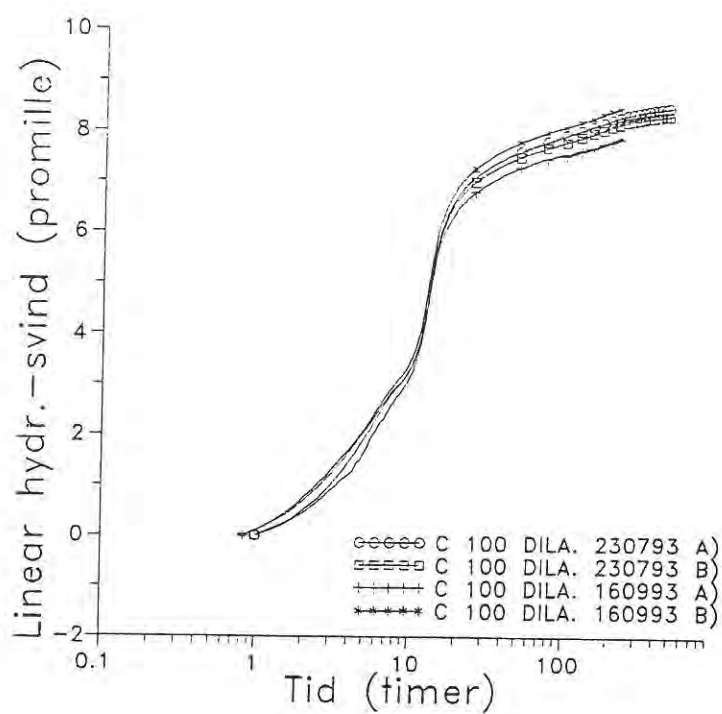
Figur 6.7.8. Lineært hydratiseringssvind som funktion af tid efter vandtilsætning for binde-middel C 6 % målt ved dilatometerforsøg. Indholdet af mikrosilika er 25 vol-% af binderpartiklerne. Temperaturen under forsøget har været ca. 20 °C.



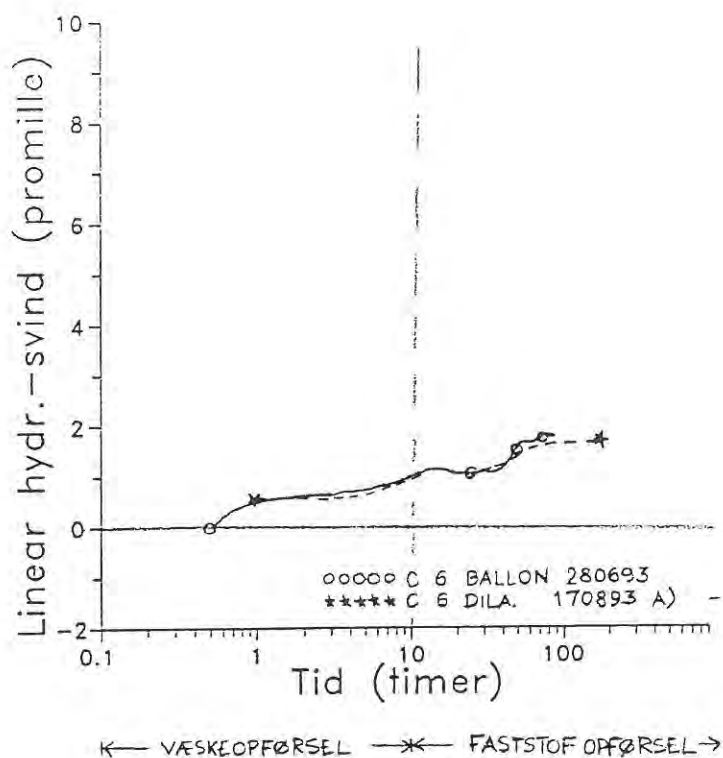
Figur 6.7.9. Lineært hydratiseringssvind som funktion af tid efter vandtilsætning for binde-middel C 25 % målt ved dilatometerforsøg. Indholdet af mikrosilika er 25 vol-% af binderpartiklerne. Temperaturen under forsøget har været ca. 20 °C.



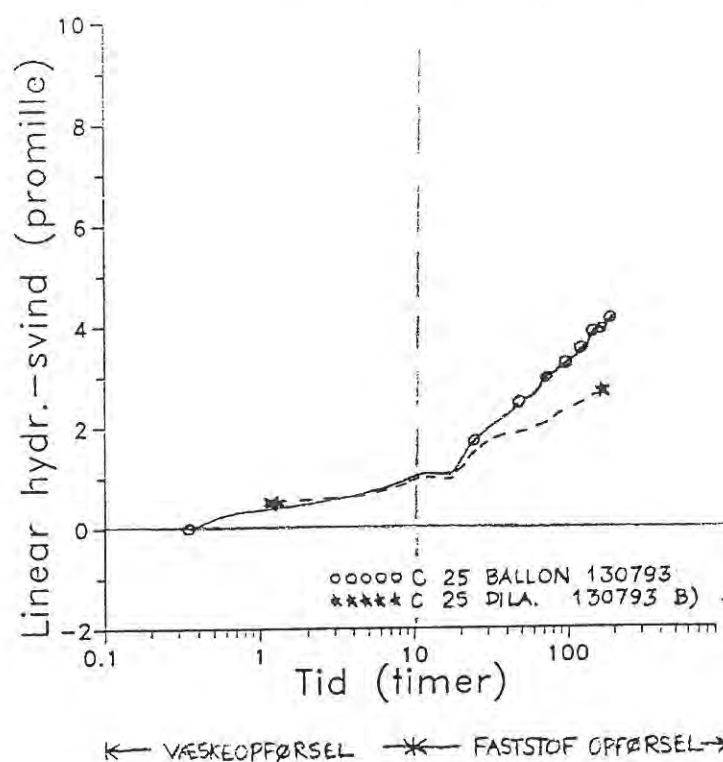
Figur 6.7.10. Lineært hydratiseringssvind som funktion af tid efter vandtilsætning for bindemiddel C 50 % målt ved dilatometerforsøg. Indholdet af mikrosilika er 25 vol-% af binderpartiklerne. Temperaturen under forsøget har været ca. 20 °C.



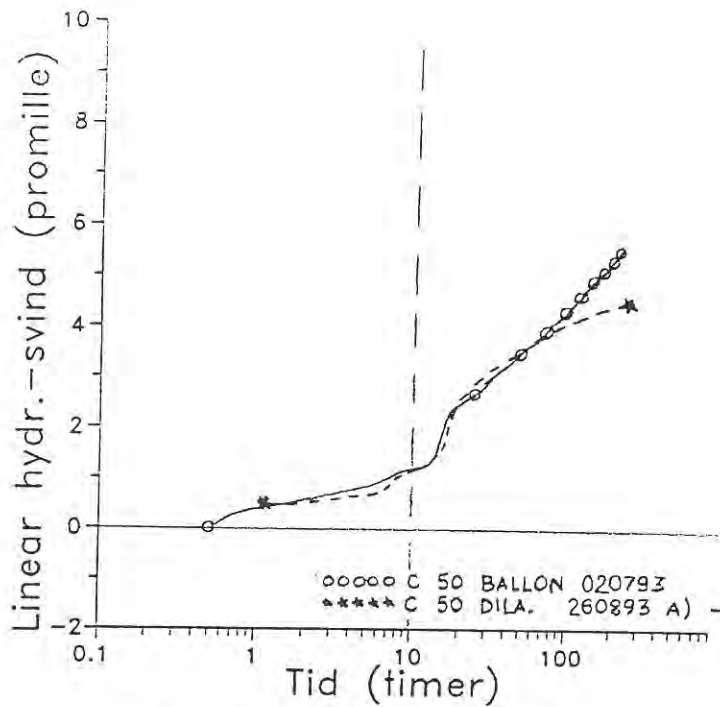
Figur 6.7.11. Lineært hydratiseringssvind som funktion af tid efter vandtilsætning for bindemiddel C 100 % målt ved dilatometerforsøg. Indholdet af mikrosilika er 25 vol-% af binderpartiklerne. Temperaturen under forsøget har været ca. 20 °C.



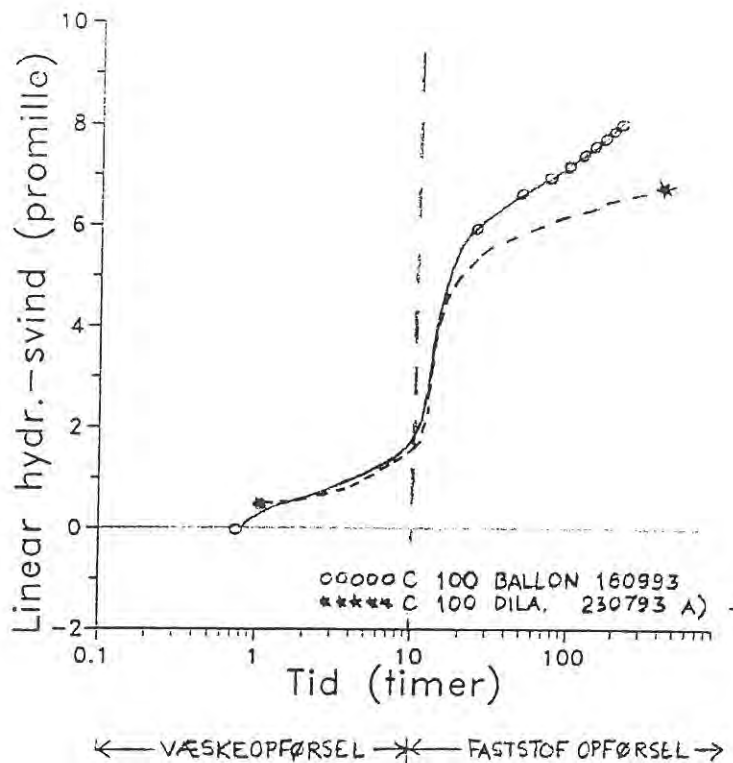
Figur 6.7.12. Lineært hydratiseringssvind som funktion af tid efter vandtilsætning for binde-middel C 6 % målt ved ballon- og dilatometerforsøg. Indholdet af mikrosilika er 25 vol-% af binderpartiklerne. Temperaturen under forsøget har været ca. 20 °C. Dilatometerkurven er korrigeret m.h.t. væske/faststofopførsel + parallelforskudt lodret.



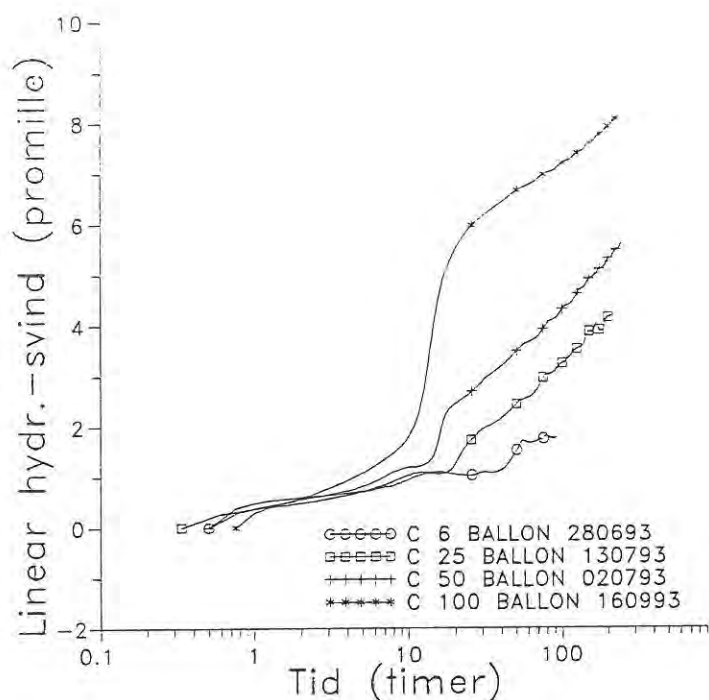
Figur 6.7.13. Lineært hydratiseringssvind som funktion af tid efter vandtilsætning for binde-middel C 25 % målt ved ballon- og dilatometerforsøg. Indholdet af mikrosilika er 25 vol-% af binderpartiklerne. Temperaturen under forsøget har været ca. 20 °C. Dilatometerkurven er korrigeret m.h.t. væske/faststofopførsel + parallelforskudt lodret.



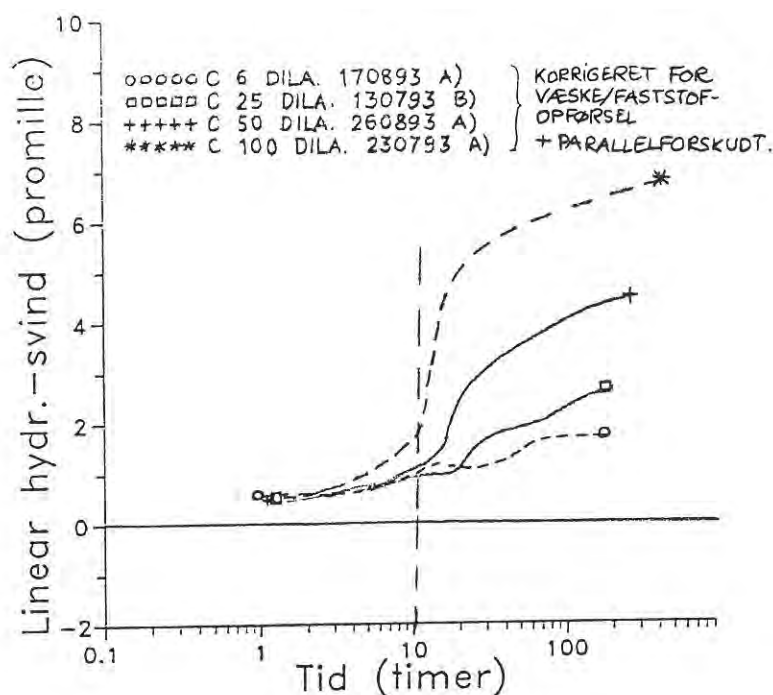
Figur 6.7.14. Lineært hydratiseringssvind som funktion af tid efter vandtilsætning for binde-middel C 50 % målt ved ballon- og dilatometerforsøg. Indholdet af mikrosilika er 25 vol-% af binderpartiklerne. Temperaturen under forsøget har været ca. 20 °C. Dilatometerkurven er korrigeret m.h.t. væske/faststofopførsel + parallelforskudt lodret.



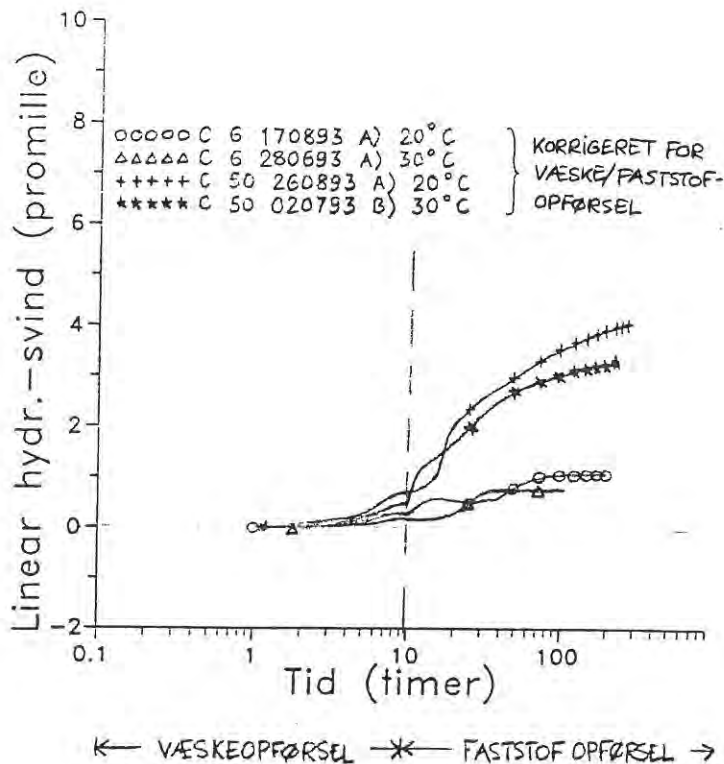
Figur 6.7.15. Lineært hydratiseringssvind som funktion af tid efter vandtilsætning for binde-middel C 100 % målt ved ballon- og dilatometerforsøg. Indholdet af mikrosilika er 25 vol-% af binderpartiklerne. Temperaturen under forsøget har været ca. 20 °C. Dilatometerkurven er korrigeret m.h.t. væske/faststofopførsel + parallelforskudt lodret.



Figur 6.7.16. Lineært hydratiseringssvind som funktion af tid efter vandtilsætning for binde- midlerne C 6 %, C 25 %, C 50 % og C 100 % målt ved ballonforsøg. Indholdet af mikrosilika er 25 vol-% af binderpartiklerne. Temperaturen under forsøget har været ca. 20 °C.



Figur 6.7.17. Lineært hydratiseringssvind som funktion af tid efter vandtilsætning for binde- midlerne C 6 %, C 25 %, C 50 % og C 100 % målt ved dilatometerforsøg. Indholdet af mikrosilika er 25 vol-% af binderpartiklerne. Temperaturen under forsøget har været ca. 20 °C. Kurverne er korregeret m.h.t. væske/faststofopførsel ved en ret affinitet om x-aksen før tiden $t = 10$ timer og ved en lodret parallelforskydning efter tiden $t = 10$ timer. Kurverne er endvidere parallelforskydud lodret af hensyn til starttidspunkt i forhold til ballonforsøg.



Figur 6.7.18. Lineært hydratiseringssvind som funktion af tid efter vandtilsætning for binde-midlerne C 6 % og C 50 % ved h.h.v. 20 °C og 30 °C målt ved dilatometerforsøg. Indholdet af mikrosilika er 25 vol-% af binderpartiklerne. Kurverne er korrigeret m.h.t. væske/faststofopførsel ved en ret affinitet om x-aksen før tiden $t = 10$ timer og ved en lodret parallelforskydning efter tiden $t = 10$ timer, men kurverne er *ikke* parallelforskydte lodret af hensyn til starttidspunkt i forhold til ballonforsøg.

6.7.3. Diskussion af usikkerheder og fejlkilder ved forsøget.

Ud over måleusikkerheder ved hydratiseringssvindforsøget er der usikkerheder p.g.a. variation indenfor hver enkelt blanding og mellem ens blandinger.

Ballonforsøg.

Ballonforsøget, der er baseret på måling af ændringer i opdrift på et prøvelegeme ned-sænket i en væske, er principielt en simpel og god metode til bestemmelse af volumenændringer, når visse betingelser er opfyldt. Metoden betinger, at membranen, der omslutter bindemidlet - i dette tilfælde en latex ballon - er absolut tæt overfor udveksling af stof/væske mellem bindemidlet og omgivelserne gennem membranen. Hvis der sker udveksling mellem bindemiddel og omgivelser, kan såvel masse som volumen af bindemidlet påvirkes. Måleresultaterne bliver forkerte og konklusionerne heraf ligeledes. Det er ligeledes vigtigt, at membranen ikke udveksler stof med omgivelserne, f.ex. bliver opløst, hvilket vil resultere i ændring i volumen og masse.

Forsøg viser, at betingelsen vedrørende en absolut tæt membran ikke er opfyldt ved anvendelse af latex-balloner. Andre materialer er forsøgt anvendt som membran - enten med samme utæthed som resultat eller med problemer med membranens elasticitet.

Da latex-ballonerne udviste utæthed overfor indtrængning af vand til bindemidlet, blev det forsøgt at bestemme volumenændringer ved neddykning i silikoneolie i stedet for

i vand. Silikoneolie består af store molekyler, der må forventes at have vanskeligheder ved at gennemtrænge ballonen. Imidlertid viste forsøg, at vandet fra bindemidlet blev transporteret gennem ballonen til olien. Transportretningen var ændret.

Det er ligeledes vigtigt ved ballonforsøg, at membranen følger faststofskelettet. Hvis der ikke er kontakt mellem bindemidlets faststofskelet og membranen, f.ex. p.g.a. et væskelag fra bleeding, vil skelettets svind overlejres af en ændring af væskelagets tykkelse f.ex. p.g.a. absorption af vandet i bindemidlet. Jensen, /17/, refererer således resultater fra Baron & Buil, /34/, vedrørende forskellige målemetoders manglende overensstemmelse. Således refereres, at svindmålinger foretaget ved volumetrisk måling har tendens til at forløbe som kemisk svind svarende til vandforbrug ved hydratiseringen, mens lineær svindmåling har et ganske andet forløb. Sådanne problemer med bleeding forekommer hovedsageligt i konventionelle ikke-dispergerede cementpastaer med et stort vandindhold, og er ikke et problem i veldispergerede bindemidler med ultrafine partikler, der bevirker en mindskelse af kanalstørrelsen og dermed en mindre transport af vand til overfladen.

Under forsøget må væskens temperatur være konstant, idet væskens densitet og dermed opdriften på legemet ellers ændres. Ved øget temperatur omkring 20 °C mindskes vands densitet, og opdriften på legemet mindskes. Der aflæses en for stor masse under vand, m_{sub} , hvorved det beregnede volumen under antagelse af temperaturen 20 °C bliver mindre, end det i virkeligheden er. I området omkring temperaturen 20 °C er konsekvenserne af temperaturændringer i vandet beregnet. Et interval på 10 °C er udgangspunkt for beregningerne. I Grigull, U. m.fl. /24/ er vands specifikke volumen ved 1 atm. givet som følger, hvoraf densiteten bestemmes:

$$\text{ved } 15 \text{ } ^\circ \text{C:} \quad v = 1,0009 \text{ dm}^3/\text{kg}, \quad \text{i.e. } \rho = 0,9991 \text{ kg/dm}^3$$

$$\text{ved } 25 \text{ } ^\circ \text{C:} \quad v = 1,0029 \text{ dm}^3/\text{kg}, \quad \text{i.e. } \rho = 0,9971 \text{ kg/dm}^3$$

Ved at antage, at vands densitet varierer lineært med temperaturen i temperaturintervallet 15 °C - 25 °C, findes følgende ændring af densiteten med temperaturændringer:

$$\Delta\rho = - 0,00020 \text{ g/cm}^3 \text{ pr. } ^\circ\text{C}$$

Ved en temperaturændring ændres opdriften på legemet for en prøve med volumen V som følger:

$$\Delta F_{\text{op}} = \Delta\rho \cdot g \cdot V \quad (\text{hvis densiteten ændres og det antages at prøvelegemets volumen er konstant}).$$

Hvis forsøget er antaget at foregå under konstant temperatur, vil en ændret opdrift p.g.a. temperaturændring og deraf følgende ændret masse under vand fejlagtigt blive fortolket som volumenændring af prøven:

$$\Delta F_{\text{op}} = \rho \cdot g \cdot \Delta V$$

En temperaturændring i vandet vil således bevirke en fejlfortolkning som et volumensvind

på $\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta \rho}{\rho} = - 0,2 \text{ promille pr. } ^\circ\text{C} .$

Det svarer til et lineært svind på $\frac{\Delta l}{l} \approx \frac{1}{3} \cdot \frac{\Delta V}{V} = - 0,07 \text{ promille pr. } ^\circ\text{C} .$

Ved temperaturændringer vil bindemidlet ligeledes undergå temperaturdeformationer. Værdier for varmeudvidelseskoefficienter er i Herholdt, Aa.D. m.fl. /8/ for cementpasta angivet til $0,01 \text{ } \text{‰} \text{K}^{-1} - 0,03 \text{ } \text{‰} \text{K}^{-1}$ (lineær deformation). I frisk tilstand vil varmeudvidelsen af bindemidlet antageligt være større, idet vandets varmeudvidelse vil dominere deformationen. Vandets lineære varmeudvidelse er iflg. ovenstående ca. $0,07 \text{ } \text{‰} \text{pr. } ^\circ\text{C}$. Da bindemidlet ikke udelukkende består af vand, vil varmeudvidelsen af det friske bindemiddel antagelig ligge i området mellem $0,01 - 0,03 \text{ } \text{‰}$ og $0,07 \text{ } \text{‰} \text{pr. } ^\circ\text{C}$. Efterhånden som bindemidlet hydratiserer, nærmer varmeudvidelsen sig den hærde cementpastas varmeudvidelse, $0,01 - 0,03 \text{ } \text{‰} \text{pr. } ^\circ\text{C}$. Ved øget temperatur vil bindemidlet udvide sig $0,01-0,03 - 0,07 \text{ } \text{‰} \text{pr. } ^\circ\text{C}$ alt afhængigt af hydratiseringstilstanden. Bindemidlets udvidelse ved øget temperatur vil modvirke fejlfortolkning hidhørende fra mindre opdrift p.g.a. øget temperatur. Hvis bindemidlet i frisk tilstand har en varmeudvidelse som vand, vil de to modsat rettede effekter fra temperaturændringen ophæve hinanden. Når bindemidlet hærder og får en mindre varmeudvidelse bliver den resulterende fejl p.g.a. temperaturændring af størrelsen $0,04 - 0,06 \text{ } \text{‰} \text{pr. } ^\circ\text{C}$. I forhold til "slut"-hydratiseringssvindet af f.ex. C 6 % efter ca. 100 timers hydratisering, som er ca. 2 %, udgør en fejlfortolkning p.g.a. temperaturændring således ca. 2 - 3 % pr. grad temperaturændring.

Hvis der indkapsles luft i ballonen, f.ex. i toppen ved lukningen, vil det påvirke volumenmålingerne. Ved luft i ballonen er det målte volumensvind,

$$\epsilon_{V\text{målt}} = \frac{\Delta V}{V_{\text{binder}} + V_{\text{luft}}} ,$$

$$\epsilon_{V\text{målt}} = \text{målt volumensvind}$$

$$\Delta V = \text{volumenændring}$$

$$V_{\text{binder}} = \text{volumen af bindemiddel}$$

$$V_{\text{luft}} = \text{volumen af indkapslet luft}$$

mens bindemidlets volumensvind er:

$$\epsilon_{V\text{binder}} = \frac{\Delta V}{V_{\text{binder}}} = \epsilon_{V\text{målt}} \cdot \left(1 + \frac{V_{\text{luft}}}{V_{\text{binder}}} \right) , \text{ hvor}$$

$$\epsilon_{V\text{binder}} = \text{volumensvind af bindemiddel}$$

Fejlen, der opstår p.g.a. indkapslet luft er af størrelsen:

$$\frac{\varepsilon_{Vbinder} - \varepsilon_{Vm\ddot{a}lt}}{\varepsilon_{Vbinder}} = \frac{V_{luft}}{V_{binder} + V_{luft}}$$

Hvis der f.ex. er 1 cm³ luft indkapslet i 100 cm³ bindemiddel, er fejlen $\approx 1\%$ af det virkelige volumensvind af bindemidlet.

Luftbobler, der sætter sig på ydersiden af ballonen, der er neddyppet i vand påvirker volumenmålingerne på samme måde som indkapslet luft i ballonen. Det betyder, at 1 cm³ luftbobler på en ballon med 100 cm³ bindemiddel bevirker en fejl ved svindbestemmelsen på 1 % af bindemidlets virkelige svind.

Dilatometer-forsøg.

Resultaterne fra dilatometerforsøget er ikke helt så følsomme overfor utætheder i membranen som ballonmetoden. Imidlertid vil utætheder i membranen betyde udveksling af vand med omgivelserne, som betyder at det målte svind vil være dels autogent hydratiseringssvind og dels deformationer fra fugtudveksling med omgivelserne. Jensen, /23/, har beregnet vanddampdiffusionen gennem plasticrørets væg til $4,2 \times 10^{-9}$ kg/(m² s), hvilket svarer til en fordampet mængde på ca. 0,1 g på 14 dage fra røret. Rørets volumen er af Jensen /23/ beregnet til 133 cm³. Der beskrives ligeledes forsøg, hvor der er målt en fordampet vandmængde på 0,3 g fra røret på 14 dage ved opbevaring i varmeskab ved 30 °C. Til sammenligning er vandforbruget til fuldstændig hydratisering af cementen i C 6 % bindemiddel i røret ca. 5,3 g. Det er her antaget, at bindemidlet indeholder 70 vol-% partikler, hvoraf de 75 vol-% udgøres af cement + flyveaske. Cementen udgør 6 vol-% af cement + flyveaske, hvilket svarer til ca. 13 g cement. Da cementen ikke hydratiserer fuldstændigt i de første par uger er vandforbruget til hydratisering under hydratiseringssvindforsøg mindre end 5,3 g. Den fordampede mængde vand fra røret udgør da en ikke helt uvæsentlig del i forhold til vandforbruget til hydratisering i samme periode. Hvis cementen i løbet af de første 14 dage hydratiserer 50 % - skønnet ud fra /22/ - udgør de 0,3 g fordampet vand 11 % af vandforbruget til hydratisering. I systemer med stor hydratiseringsaktivitet vil den fordampede vandmængde være negligérbar i forhold til vandforbruget til hydratisering.

Deformationer af dilatometerprøven p.g.a. temperaturændringer under forsøget vil ligesom ved ballonforsøget bevirke fejl ved svindbestemmelserne. Men ved dilatometerforsøget er det kun temperaturdeformationer i dilatometerprøven, der indvirker, idet den omgivende væskes densitet er uden betydning for forsøget. Diskussionen fra ballonforsøget vedrørende varmeudvidelse af frisk og hårdet bindemiddel kan overføres til dilatometerprøverne. Således skønnes bindemidlets lineære varmeudvidelse at være omkring 0,01-0,03 ‰ - 0,07 ‰ afhængig af hydratiseringstilstanden.

Under hydratiseringssvindforsøget er bindemidlet i begyndelsen væskeagtig, hvorefter det efter afbinding bliver faststofagtigt. For at lineære svindmålinger er anvendelige i bindemidlets væskeagtige fase, er det nødvendigt at røret, hvori bindemidlet er udstøbt, kan deformeres ensartet i alle retninger. Det er ikke tilfældet, idet plastrørene er svært deformérbare i tværetningen, mens de er let deformérbare i længderetningen. Det væskeagtige bindemiddels deformationer sker derfor overvejende i længderetningen, hvor

det målte lineære svind vil være af størrelsesorden som volumensvindet, dvs. 3 x det virkelige lineære svind. Således er volumenmålinger at foretrække ved svindmåling af materialer med væskeopførsel. Dilatometermetoden har sine fordele ved svindmålinger af hærdede materialer.

6.7.4. Diskussion af forsøgsresultater.

Tendenserne fra forsøgsresultaterne trækkes frem i følgende punkter, hvorefter der foretages en diskussion af forsøgsresultaterne.

- Hydratiseringssvindet falder med mindsket cementindhold
- Ved at korrigere dilatometerresultater således at der antages væskeopførsel indtil 10 timer efter vandtilsætning og at det målte svind udgør volumensvindet, fås overensstemmelse mellem ballon- og dilatometerresultater de første 20 - 30 timer efter vandtilsætning for C 25 % og C 100 % og de første ca. 70 timer for C 6 % og C 50 %.
- Slut-hydratiseringssvindet for C 6 % og C 50 % er mindre ved 30 °C end ved 20 °C.
- Ballonforsøg er mest anvendelige til bestemmelse af hydratiseringssvind i bindemidlets væskefase, mens dilatometerforsøg er mest anvendelige ved senere tidsterminer, idet ballonerne med tiden udviser utæthed overfor stoftransport og giver forkerte resultater efter ca. 20 - 70 timer.

Af figurerne 6.7.4 - 6.7.7 ses variationsbredden for ballonforsøgene udført for hver af de fire blandingstyper. For hver blandingstype er resultaterne fra ballonforsøget, der er startet til det seneste tidspunkt, blevet korigeret ved en lodret parallelforskydning. Efter korrektionen ses der at være pæn overensstemmelse mellem resultaterne fra de to ballonforsøg. De største forskelle mellem forsøgene ses for C 25 % og C 100 %, hvor der nogle steder ses en forskel mellem kurverne på ca. 0,6 ‰. For C 100 % har de to kurver næsten samme forløb, og forskellen kan evt. skyldes unøjagtigheder i forsøgets start.

Af figurerne 6.7.8 - 6.7.11 ses variationsbredden for dilatometerforsøgene udført for hver af blandingstyperne. Der er ikke foretaget korrektioner på figurerne, der udelukkende tjener til indbyrdes sammenligning. Generelt ses en rimelig god overensstemmelse mellem de enkelte dilatometerforsøg. For C 6 % og C 50 % er der tale om sammenligning af dilatometerforsøg for to prøver fra samme blanding. For C 6 % er der fuldstændigt sammenfaldende resultater, og for C 50 % ses kun en lille afvigelse undervejs i forsøget. For C 25 % er der vist resultater fra to blandinger - den ene repræsenteret ved én prøve og den anden ved to prøver. Der ses både afvigelse mellem prøverne fra samme blanding og mellem blandingerne. Prøverne C 25 130793 B) og C 25 070993 A) har næsten samme kurveforløb, men de er forskudte fra hinanden. Det kan evt. skyldes et forkert startpunkt. For C 100 % er der tale om resultater fra to blandinger, der begge er repræsenteret ved to prøver. Kurverne for de to prøver fra blanding 230793 er stort set sammenfaldende, mens der er en afvigelse på ca. 0,5 ‰ mellem de to prøver fra blanding 160993, som viser h.h.v. lidt større og lidt mindre svind end 230793-prøverne.

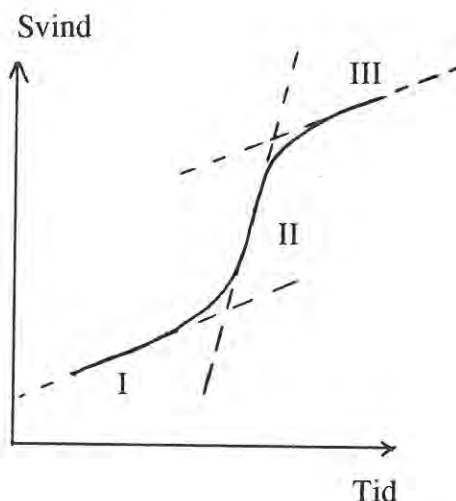
I figurerne 6.7.12 - 6.7.15 er ballon- og dilatometerresultater sammenlignet for hver blandingstype. Der er udvalgt én ballon- og én dilatometerprøve til sammenligningen. Samtlige dilatometerkurver er blevet korrigeret med henblik på væske/faststofopførsel ved sammenligning med ballonkurver. For C 6 % er resultaterne fra de to forsøg i overensstemmelse med hinanden efter den valgte korrektion af dilatometerkurven. Slutsvindet er af størrelsesordenen 1,6 ‰ efter ca. 200 timer. For C 25 % er der efter korrektion af dilatometerkurven overensstemmelse mellem ballon- og dilatometerforsøg indtil ca. 20 - 30 timer efter vandtilsætning. Herefter stiger ballonsvindet kraftigere end dilatometersvindet. Efter ca. 200 timer er størrelsesordenen af dilatometersvindet 2,6 ‰. For C 50 % er der god overensstemmelse mellem ballon- og dilatometerresultater indtil ca. 70 timer efter vandtilsætning. Herefter stiger ballonsvindet, mens dilatometersvindet bøjer af. Dilatometersvindet er efter ca. 200 timer 4,5 ‰. For C 100 % er der ved den valgte korrektion af dilatometerkurven overensstemmelse mellem kurverne indtil ca. 20 timer efter vandtilsætning. Ved parallelforskydningen af dilatometerkurven er det valgt at lade "krumningen" ved ca. 10 timer passe sammen for de to kurver. Det betyder, at der i begyndelsen og i slutningen af forsøget bliver afvigelser mellem kurverne. Afvigelsen i begyndelsen af forsøget er lille. Afvigelsen mellem kurverne til tiden $t \approx 40$ timer er ca. 0,75 ‰. Herefter stiger ballonsvindet fortsat, mens dilatometersvindet fortsat bøjer af. Efter ca. 500 timer er dilatometersvindet ca. 6,7 ‰.

Ved at korrigere dilatometerprøverne for væskeopførsel i begyndelsen af forsøget under antagelse af, at hele volumensvindet sker i længderetningen, ses en rimelig god overensstemmelse mellem ballon- og dilatometerresultater i begyndelsen af forsøget. Ved slutningen af forsøgene ses en stigning af ballonsvindet, mens dilatometersvindet bøjer af. Ballonsvindets stigning tilskrives en utæthed af ballonen, som bevirker indtrængning af vand i materialet og fejlagtige målinger. Det konkluderes her, at ballonforsøg er at foretrække til måling af hydratiseringssvind i begyndelsen, inden bindemidlet er afbundet, mens dilatometerforsøg har sine fordele ved længerevarende forsøg. Det vil være en fordel, hvis der kan findes en helt tæt membran til erstatning af latex-balloner. Det vil betyde pålidelige ballonresultater også over længerevarende forsøg.

I figurerne 6.7.16 og 6.7.17 er de enkelte blandingstyper sammenlignet indbyrdes for h.h.v. ballon- og dilatometerforsøg. Det ses tydeligt af såvel ballon- som dilatometerresultaterne, at svindet stiger med et øget cementindhold i finpartikeldelen. Der er tendens til, at svindet stiger lidt mere med tiden for de cementrige bindemidler dels i perioden inden afbinding og dels under afbindingen.

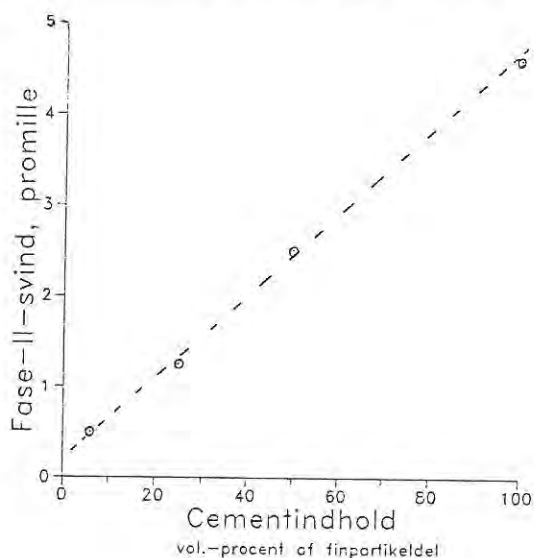
Hvis svindet opdeles i tre faser, I, II og III - se figur 6.7.19 - svarende til før, under og efter afbinding, er det især størrelsen af svindet i fase II, som ændres ved et ændret cementindhold. Både hældningen og størrelsen af svindet i fase II ændres. Der er tendens til, at hældningen stiger og at svindet i fase II øges med et øget cementindhold.

Figur 6.7.19. Illustration af opdeling af svindforløbet i 3 faser, I, II og III. Fase I svarer til svindforløb før afbinding, fase II svarer til svindforløb under afbinding og fase III svarer til svindforløb efter afbinding. Bindemidlets stivhed ændres gennem de enkelte faser.



Ved skønsmæssigt at tilnærme kurverne fra dilatometerforsøget til rette linier som i figur 6.7.19, er svindet i fase II for de enkelte blandingstyper som følger: C 100 % : 4,6 ‰, C 50 % : 2,5 ‰, C 25 % : 1,25 ‰ og C 6 % : 0,5 ‰. Der er en lineær sammenhæng mellem cementindholdet og svindet i fase II. Svindet i fase II følger for de fire blandinger følgende sammenhæng: Fase-II-svind = $0,044 C + 0,2208$, hvor C er andelen af cementindholdet i finpartikeldelen. Korrelationskoefficienten er 0,9994. Se figur 6.7.20.

Figur 6.7.20. Sammenhæng mellem svindet i fase II og cementindholdet i finpartikeldelen. Svindet i fase II er bestemt skønsmæssigt ud fra optegnede kurver af de samlede svindforløb for dilatometerforsøgene. Der er en retlinet sammenhæng: Fase-II-svind = $0,044 C + 0,2208$. Korrelationskoefficienten er 0,9994.



Efter ca. 180 timer er dilatometersvindet for de fire blandingstyper h.h.v. C 100 % : 6,5 ‰, C 50 % : 4,4 ‰, C 25 % : 2,6 ‰ og C 6 % : 1,6 ‰. Der er ikke proportionalitet

mellem cementindholdet og størrelsen af svindet, men der er en rimelig lineær sammenhæng: $\text{Svind} = 0,0526 C + 1,396$. Korrelationskoefficienten er 0,993.

I figur 6.7.18 er optegnet dilatometerresultater fra forsøg foretaget ved forskellige temperaturer. For C 6 % og C 50 % er der udført forsøg ved 20 °C og ved 30 °C. Der er tendens til, at slutsvindet er mindre ved 30 °C end ved 20 °C. Ligeledes ser det ud til, at afbindingen forrykkes til et lidt tidligere tidspunkt. For C 6 % ved 20 °C er det imidlertid svært at vurdere, hvornår afbindingen sker. Det er ved korrektionen af kurverne antaget, at prøverne er væskeagtige indtil tiden $t = 10$ timer uafhængigt af temperaturen, hvilket er en grov tilnærmelse.

6.8. Holdbarhed ved frost/tø-påvirkning.

Frost/tø-forsøg er udført med LCD-mørtler med varieret binderpartikelsammensætning med henblik på at få kendskab til de enkelte LCD-mørtlers holdbarhed over for frost/tø-påvirkning.

Frost/tø forsøg udføres i flere lande til vurdering af betons holdbarhed, idet beton udsat for frost/tø kan udvikle frostskafer.

Der er tidligere gjort mange forsøg på at efterligne naturens opførsel på en realistisk måde i laboratorier, og de anbefalede standarder til frost/tø-forsøg er da også forskellige fra land til land.

Betons holdbarhed mod frost/tø afhænger dels af betonens vandmætningsgrad og af evnen til at modstå trykket på porevæggene fra en fryseekspansion, og dels af betonens porestruktur, der er betydende for, om porevæsken fryser ved en given temperatur.

Som holdbarheds-test er frost/tø-forsøg relevante at udføre for konstruktioner, der skal udsættes for en sådan påvirkning. Problemet er imidlertid at kopiere naturens opførsel på mest realistisk måde samt at fastlægge de krav, som betonen skal opfylde. I dette projekt er frost/tø-forsøg udført i henhold til svensk standard, SS 13 72 44.

Efter gentagne frost/tø-cycler bestemmes mængden af afskallet materiale fra prøveemnerne. Mængden af afskallet materiale er omvendt proportional med materialets modstand mod den aktuelle frost/tø-påvirkning.

Formålet med frost/tø forsøgene er at

- 1) Undersøge effekten af bindemiddelsammensætningen på frostbestandigheden af kvartssandsmørtler.
Mikrosilikaindholdet varieres mellem 0 % og 30 % af binderpartiklerne i blandinger med 25 vol-% cement af cement + flyveaske.
I blandinger med fastholdt mikrosilikaindhold på 25 vol-% af binderpartiklerne varieres cementindholdet mellem 1,5 % og 100 % af cement + flyveaske.
- 2) Undersøge effekt af volumenindhold af tilslag på frostbestandigheden. To volumen-indhold kvartssand i mørtlerne undersøges.

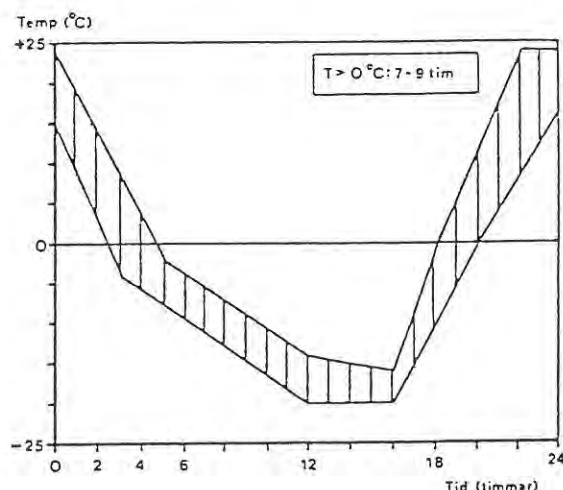
6.8.1. Forsøgsbeskrivelse.

To serie mørtler indgår i frostforsøget:

- * Mørtler med varieret indhold af mikrosilika i binderen.
Se beskrivelse af blandinger i serie B i kapitel 5 og blanderecepter i bilag.
- * Mørtler med varieret cementindhold i binderen.
Se beskrivelse af blandinger i serie C i kapitel 5 og blanderecepter i bilag.

150 mm x 300 mm mørtelcylindre er vandlagret ved ca. 20 °C i 6 måneder efter af-formning. Herefter udføres frostforsøg i henhold til svensk standard, SS 13 72 44. 3 skiver (50 mm tykke) udsaves fra cylindrene og konditioneres ved 20 °C ± 2 °C og 50 % RF ± 5 % RF i et ventileret varmeskab i 7 dage, og ved laboratorieklima i 1 døgn. En tætsluttende gummimembran anbringes rundt om skiverne, således at der fremkommer et bassin over skiven. Skiverne isoleres på bund og sider. 3 mm vand fyldes i bassinet på frysefladen. Skiverne står med vand på frysefladen i 3 døgn. Umiddelbart (max. 15 minutter) før frost/tø-cyclerne startes, udskiftes vandet med en 3 % saltopløsning (efter vægt). Forsøget startes i nedkølingsfasen. En frost/tø-cykel er af 24 timers varighed, hvor temperaturen i saltopløsningen varierer mellem ca. -20 °C og +25 °C, se endvidere temperaturforløbet i figur 6.8.1.

Figur 6.8.1. Temperaturforløb i saltopløsningen på skiver ved frostforsøg i henhold til SS 13 72 44. Fra /20/.



Mængden af afskallet materiale måles efter h.h.v. 7, 14, 28, 42, 56 og 70 cykler. Det afskallede materiale tørres ved 105 °C indtil konstant vægt.

Nogle af prøverne er stoppet efter kun få frostcykler, da prøverne på det tidspunkt er erklæret "ikke acceptable" p.g.a. for store mængder afskallet materiale. Andre prøver har udvist frostbestandighed ud over 70 døgn, og forsøgene er fortsat til ca. 190 døgn med målinger med ca. 2 ugers interval.

6.8.2. Forsøgsresultater.

Resultaterne fra frost/tø-forsøgene ses i skema 6.8.1. Resultaterne er illustreret i figurene 6.8.2 - 6.8.5, hvor mængden af afskallet materiale er vist som funktion af antallet af frost/tø-cykler. Resultater fra frostforsøg udført tidligere på CBL er vist i figurene 6.8.6 og 6.8.7.

Forsøg - Holdbarhed ved frost/tø-påvirkning

	7 cycl.	14 cycl.	28 cycl.	42 cycl.	56 cycl.	77 cycl.	105 cycl.	112 cycl.	119 cycl.	126 cycl.	133 cycl.	155 cycl.	165 cycl.	189 cycl.	190 cycl.	Konklusion iflg. SS 13 72 44
	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	
MS 0%	0,11	0,36	1,09	1,77	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	ikke acceptabel
MS 5%	0,01	0,01	0,03	0,06	0,09	0,21	-	0,58	-	0,70	-	0,92	-	1,12	-	ikke acceptabel*
MS 10%	0	0,01	0,01	0,03	0,04	0,10	-	0,19	-	0,23	-	0,30	-	0,38	-	ikke acceptabel*
MS 20%	0	0	0	0	0,01	0,01	0,01	-	0,02	-	0,02	-	0,02	-	0,03	meget god
MS 25%	0	0	0	0	0,01	0,01	-	0,03	-	0,04	-	0,06	-	0,08	-	meget god
MS 30%	0	0	0	0	0,01	0,03	-	0,09	-	0,12	-	0,18	-	0,24	-	meget god
MS 10% (SA-46%)	0	0	0,01	0,04	0,08	0,13	0,19	-	0,28	-	0,29	-	0,49	-	0,75	ikke acceptabel*
MS 25% (SA-46%)	0	0	0	0,01	0,02	0,05	0,07	-	0,11	-	0,11	-	0,18	-	0,25	meget god
C 1,5%	23,31	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	ikke acceptabel
C 3 %	10,40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	ikke acceptabel
C 6 %	1,73	4,79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	ikke acceptabel
C 12,5%	0	0,01	0,08	0,21	0,34	0,57	-	0,85	-	1,12	-	1,59	-	-	-	ikke acceptabel*
C 25 %	0	0	0	0	0,01	0,01	-	0,03	-	0,04	-	0,06	-	0,08	-	meget god
C 50 %	0	0	0	0	0	0	0,01	-	0,01	-	0,01	-	0,01	-	0,01	meget god
C 100 %	0	0	0	0	0	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	meget god

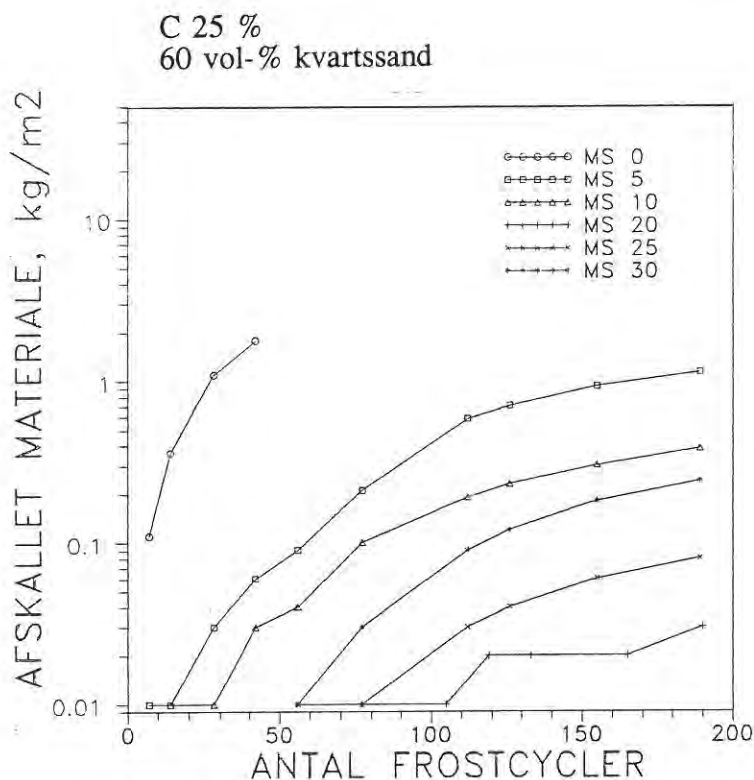
Skema 6.8.1. Resultater fra frost/tø-forsøg med mørtelprøver med henholdsvis varieret indhold af mikrosilika og cement i bindemidlerne. Resultaterne i skemaet er gennemsnitsværdier baseret på resultater fra 3 mørtelskiver. Resultaterne er angivet i kg/m². "" refererer til at blandingen ikke accepteres p.g.a. accelerationskriteriet til trods for lille afskalning. Frostforsøgene er udført i henhold til svensk standard, SS 13 72 44. I henhold til SS 13 72 44 bedømmes resultaterne ud fra nedenstående kriterier:*

Meget god: Ingen prøve har større afskalning end 0,1 kg/m² efter 56 cykler.

God: Afskalningernes middelværdi ved 56 cykler (m_{56}) er mindre end 0,5 kg/m² samtidig med m_{56}/m_{28} er mindre end 2.

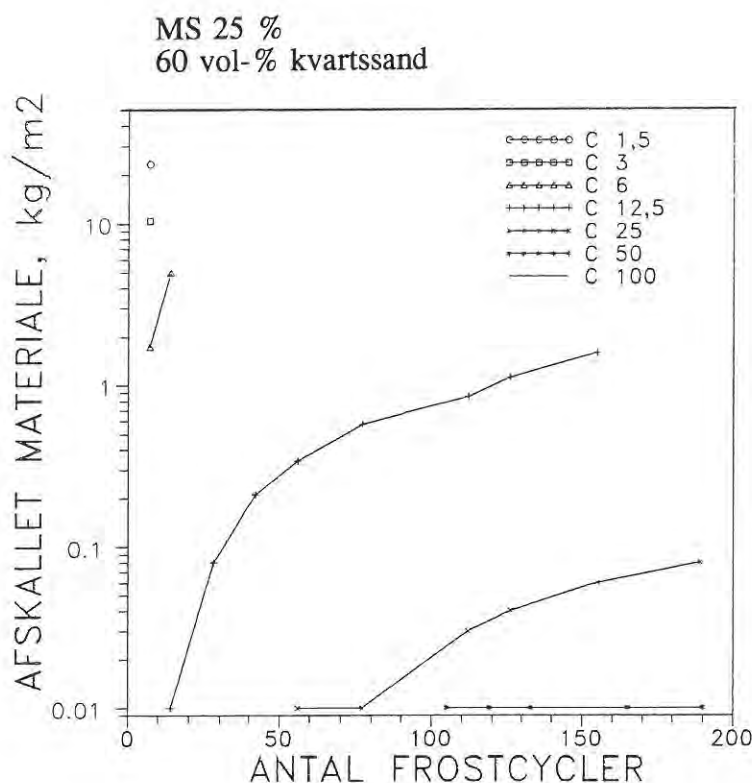
Acceptabel: Afskalningernes middelværdi ved 56 cykler (m_{56}) er mindre end 1,0 kg/m² samtidige med m_{56}/m_{28} er mindre end 2.

Ikke acceptabel: Når krav for acceptabel frostbestandighed ikke opfyldes.



Figur 6.8.2. Resultater fra frost-tø-forsøg i henhold til SS 13 72 44 med LCD-mørtler med varieret indhold af mikrosilika i bindemidlet. MS 0 %, MS 5 % refererer til 0 vol-%, 5 vol-% ... mikrosilika af det totale partikelvolumen i binderen. Cementen udgør 25 vol-% af cement + flyveaske. Mørtlerne indeholder 60 vol-% kvartssand og 40 vol-% bindemiddel. (MS 0 % : 40,4 vol-% binder og 59,6 vol-% kvartssand).

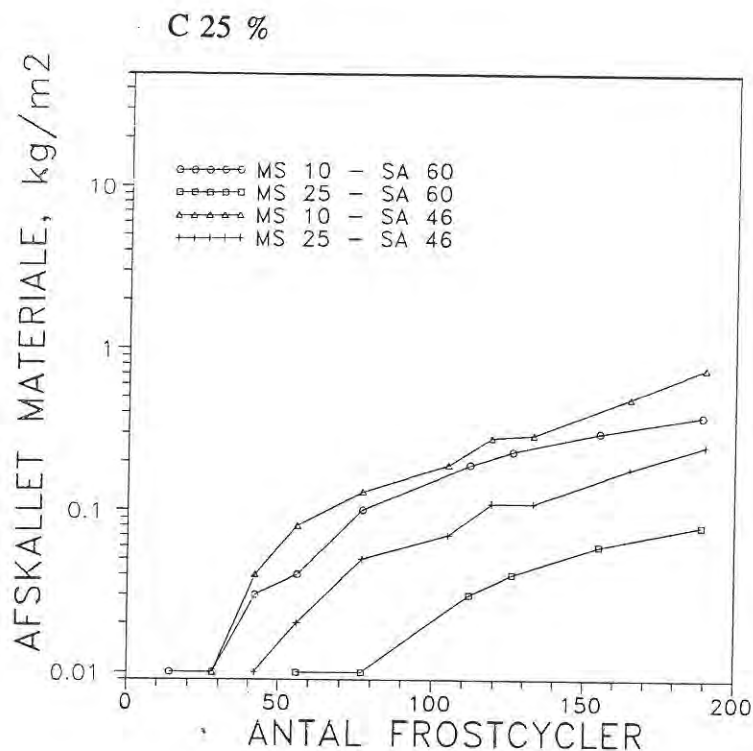
Cylindrene er blevet vandlagret ved ca. 20 °C i 6 måneder før udsavning og konditionering til frost-tø-forsøg.



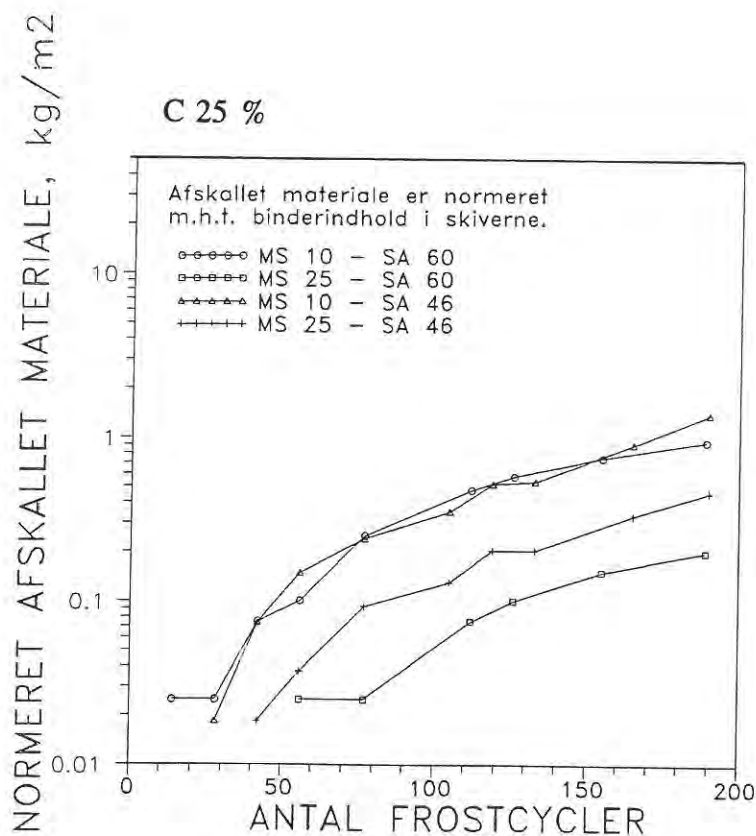
Figur 6.8.3. Resultater fra frost-tø-forsøg i henhold til SS 13 72 44 med LCD-mørtler med varieret cementindhold i bindemidlet. C 1,5 %, C 3 % refererer til 1,5 vol-%, 3 vol-% ... cement af cement + flyveaske i binderen. Mikrosilika udgør 25 vol-% af binderpartiklerne. Mørtlerne indeholder 40 vol-% bindemiddel og 60 vol-% kvartssand.

Cylindrene er blevet vandlagret ved ca. 20 °C i 6 måneder før udsavning og konditionering til frost-tø-forsøg.

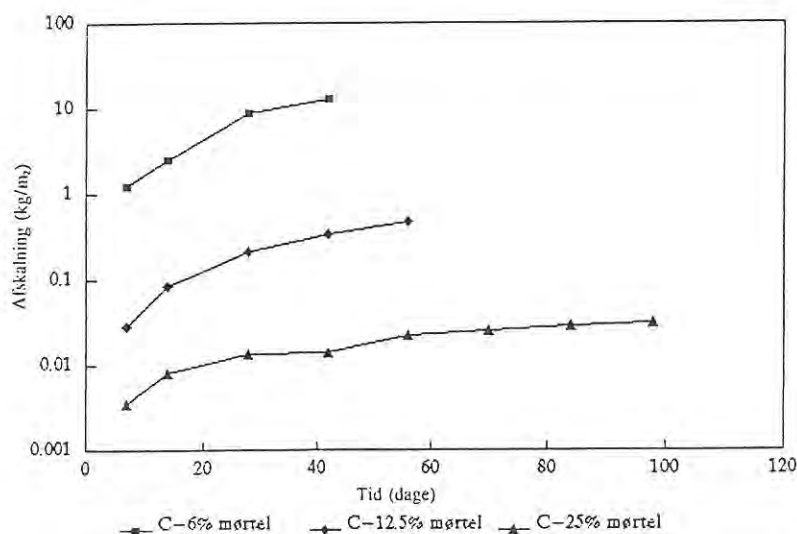
C 100 % har efter 189 frost-cycler endnu ingen afskalning.



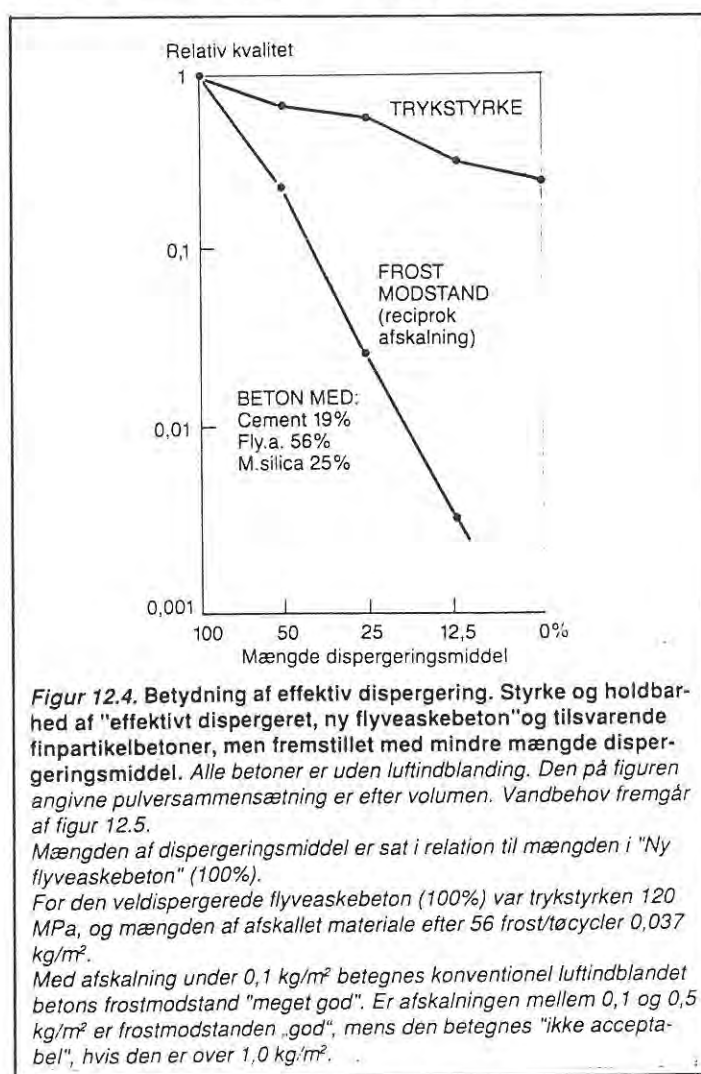
Figur 6.8.4. Resultater fra frost-tø-forsøg i henhold til SS 13 72 44 med LCD-mørtler med varierende indhold af kvartssand. Indhold af mikrosilika af det totale partikelvolumen i binderen er h.h.v. 10 vol-% og 25 vol-%. Cementen udgør 25 vol-% af cement + flyveaske. Indhold af kvartssand er h.h.v. 46 vol-% og 60 vol-% af det totale mørtelvolumen. Resultaterne i figuren refererer absolutte værdier af afskalning. I figur 6.8.5 er de tilsvarende resultater vist, hvor de er normeret med hensyn til indhold af bindemiddel.



Figur 6.8.5. Resultater fra frost-tø-forsøg i henhold til SS 13 72 44 med LCD-mørtler med varierende indhold af kvartssand. Mikrosilikaindhold er h.h.v. 10 vol-% og 25 vol-% af totalt partikelvolumen i binderen, (C 25 %). Indhold af kvartssand er h.h.v. 46 vol-% og 60 vol-% af det totale mørtelvolumen. Resultaterne i figuren refererer kun til bindemidlet, dvs. der er taget forbehold for forskelle i indhold af kvartssand. F.ex. er en afskalning på $0,03 \text{ kg/m}^2$ fra en mørtel med 40 vol-% bindemiddel afbildet i figuren som $0,03 \text{ kg/m}^2 / 0,40 = 0,075 \text{ kg/m}^2$; dvs. normeret afskalning m.h.t. indhold af bindemiddel. Resultaterne i denne figur kan ikke direkte sammenlignes med de øvrige figurer, men illustrerer forskellen i frostbestandighed for bindemidler afhængig af indholdet af tilslag.



Figur 6.8.6. Resultater fra tidligere frost-tø-forsøg på CBL i henhold til SS 13 72 44 med LCD-mørtler med varierende indhold af cement i bindemidlet. C 6 %, C 12,5 % ... refererer til 6 vol-%, 12,5 vol-% ... cement af cement + flyveaske i binderen. Mikrosilika udgør 25 vol-% af binderpartiklerne. Mørtlerne indeholder ca. 46 vol-% bindemiddel og 54 vol-% kvartssand.



Figur 6.8.7. Resultater fra tidligere frost-tø-forsøg på CBL i henhold til SS 13 72 44 med LCD-mørtler med varierende indhold af dispergeringsmiddel i bindemidlet. Bindemidlernes relative frostbestandighed er vist som funktion af dispergeringsindhold. Fra Bache, /1/.

6.8.3. Diskussion af usikkerheder og fejl i forsøget.

Måleusikkerhed ved frostforsøget samt usikkerhed p.g.a. naturlige inhomogeniteter i blandingerne kan påvirke frostresultaterne. Måleusikkerheder ved forsøget omfatter bl.a. bestemmelse af mængden af afskallet materiale, temperaturforløb under frostcyclerne og arealbestemmelsen af prøvernes overflade. Ved udsavningen af prøverne kan der evt. ske beskadigelse af prøvernes overflade, som kan influere på frostresultaterne.

I det følgende beskrives nogle af usikkerhederne og fejlene i forbindelse med frostforsøget. Usikkerheder i forbindelse med naturlige inhomogenitet i materialerne samt fejl, f.ex. p.g.a. forskellige vandmætningsgrader eller p.g.a. udsavning, er ikke kvantiseret.

Ved bestemmelse af mængden af afskallet materiale vil afskalning af et sandkorn, f.ex. 4 mm diameter, udgøre en væsentlig del af afskalningen i materialerne med en lille afskalning. Mængden af afskallet materiale udgør for de tætte materialer f.ex. kun 0,01 kg/m². For at få en idé om størrelsesordenen af denne afskalning, omregnes den til antal af afskallede sandkorn og alternativt til en lagtykkelse af et jævnt afskallet lag. Mørtelskiver med diameter 150 mm har overfladearealet 0,01767 m². En afskalning på 0,01 kg/m² fra en mørtelskive med diameter 150 mm svarer til 0,1767 g afskallet materiale. Det vil svare til 2 stk. sandkorn med diameter 4 mm (à 0,0888 g) eller 127 stk. sandkorn med diameter 1 mm (à 0,00139 g).

En jævn afskalning på 0,1767 g vil svare til $\frac{0,1767 \text{ g}}{2,5 \text{ g/cm}^3} \approx 0,07 \text{ cm}^3$ afskallet materiale. Her er densiteten af materialet sat til 2,5 g/cm³. Lagtykkelsen, t, af det

afskallede materiale er da $t = \frac{0,07 \text{ cm}^3}{176,7 \text{ cm}^2} = 4 \text{ } \mu\text{m}$. Der er således tale om en meget

lille mængde afskalning. Hvorvidt afskalningen fra skiverne sker som en jævn afskalning eller som en koncentreret afskalning med "krater"-dannelse, kan for materialerne med meget lille afskalning vurderes v.h.a. mikroskopi før og efter frostforsøget. Det er imidlertid ikke gjort i projektet.

Ved bestemmelse af mængden af afskallet materiale kan den manuelle børstning af prøvernes fryseflade for at fjerne afskallet materiale bidrage til usikkerhed ved forsøget. Forskelle i materialernes styrke kan betyde, at den manuelle børstning indvirker på mængden af afskallet materiale. F.ex. er der større risiko for, at der afskaller materiale - p.g.a. børstning og ikke alene p.g.a. frostskeer - fra en prøve med lav styrke end fra en prøve med høj styrke. Man kan tænke sig en prøve bestående af udelukkende ikke-limgivende ultrafine partikler, der er presset sammen. En nedkøling af et sådant materiale vil p.g.a. den fine porestruktur ikke medføre frysning af vand og derfor ikke bevirke frostskeer. Ved en børstning af materialet fjernes partikler, da de ikke indgår i et solidificeret materiale, og ikke p.g.a. frostødelæggelser. Ved børstning af LCD-prøver med ekstremt lavt cementindhold, C 1,5 % og C 3 %, og lav styrke er det således et skøn, hvornår børstningen har fjernet det frostafskallede materiale og børophøre.

Bestemmelse af frostprøvernes overfladeareal kan være behæftet med usikkerhed. Der kan ved udsavning af skiverne opstå hakker i kanten af skiven, der vanskeliggør arealberegningen. Endvidere kan det opskummede isoleringsmateriale omkring skiverne vanskeliggøre arealbestemmelsen. Usikkerheden ved arealbestemmelsen vurderes til at

udgøre 3-5 % af arealet.

Udsavningen kan medføre ødelæggelser i prøvernes overflade, således at frostresultaterne overlejres af ødelæggelserne. P.g.a. forskelle i LCD-mørtlernes styrke kan udsavningen have forskellig effekt på de forskellige materialer. I materialerne med små nuancer i forskel mellem mængden af afskallet materiale vil polerede prøver eventuelt være at foretrække sammen med f.ex. mikroskopi til bestemmelse af strukturforandringer.

Naturlige inhomogeniteter i blandingerne vil betyde variation i bl.a. porestørrelser og fordeling i materialet samt variation i vandmætningsgrad efter konditionering af prøverne. Det vil bevirke variation i resultaterne fra frostforsøget inden for blandingerne.

LCD-mørtlerne, der er behandlet i dette projekt, har meget forskellige strukturer, og dermed forskellige udtørningshastigheder og vandopsugningshastigheder. Da alle prøver gennemgår samme konditionering i henhold til SS 13 72 44, kan prøverne have forskellige vandmætningsgrader. Sammenligning af prøver fra forskellige blandinger kan påvirkes, hvis prøverne har forskellige vandmætningsgrader. En reel sammenligning af LCD-materialernes absolutte frostmodstand i laboratoriet fås bedst, hvis vandmætningsgraderne er ens i materialerne.

Konditioneringen, der indeholder udtørring, kan påvirke porestrukturen i materialerne forskelligt. Eventuelle ødelæggelser i porestrukturen vil påvirke frostresultaterne.

Spredningen ved frostforsøget er for prøverne med meget lille afskalning af størrelsesordenen $0,0058 \text{ kg/m}^2$, hvilket svarer til 58 % af en afskallet mængde på $0,01 \text{ kg/m}^2$, som er størrelsesordenen af afskalning for de meget frostbestandige prøver. Forskellene i afskallet materiale mellem blandingerne er af ligeledes af størrelsesordenen $0,01 \text{ kg/m}^2$ for de meget frostbestandige prøver. På baggrund af de foreliggende resultater er det derfor ikke muligt at påpege forskelle mellem materialerne med stor frostbestandighed p.g.a. den relativt store indvirkning fra spredningen.

6.8.4. Diskussion af forsøgsresultater.

Tendenserne fra frostforsøget er, at:

- frostbestandigheden stiger med øget cementindhold i finpartikeldelen. Kvartsandsmørtler med C 1,5 %, C 3 % og C 6 % ville iflg. SS 137244 blive erklæret ikke-acceptable efter 7 frostcykler med afskalningen h.h.v. $23,3 \text{ kg/m}^2$, $10,4 \text{ kg/m}^2$ og $1,73 \text{ kg/m}^2$. C 50 % har efter ca. 190 frostcykler kun afskallet $0,01 \text{ kg/m}^2$, mens der fra C 100 % endnu ingen afskalning er efter 190 cykler.
- frostbestandigheden stiger med øget mikrosilikaindhold indtil 20 vol-% af binderpartiklerne i blandinger med C 25 %, hvorefter frostbestandigheden falder.
- frostbestandigheden stiger med øget dispergeringsgrad.
- frostbestandigheden afhænger af tilslagstype og mængde. Ved øget mængde tilslag ser det ud til, at frostbestandigheden øges med øget mikrosilikaindhold.

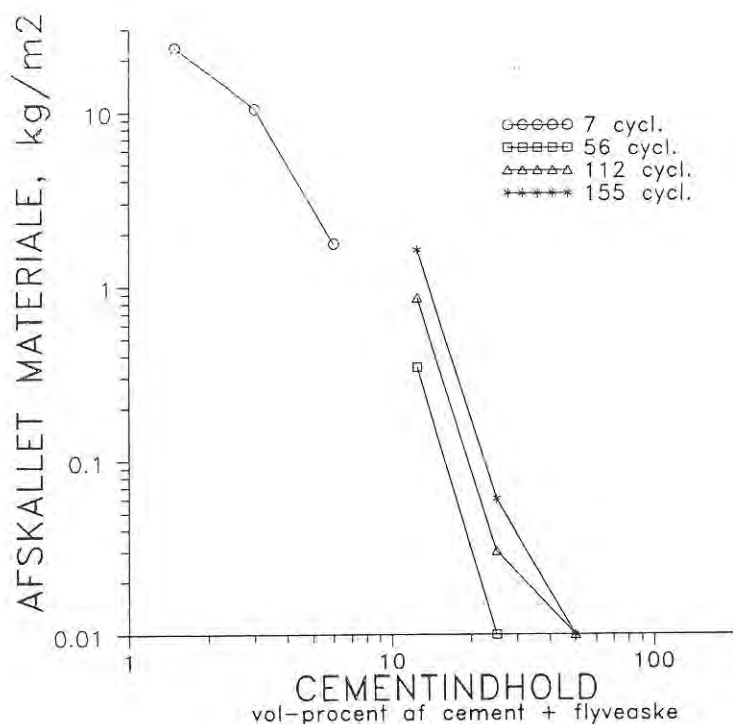
Af resultaterne fra LCD-mørtlerne med varieret cementindhold ses det, at frostbestandigheden stiger med øget cementindhold. De ekstremt cementfattige mørtler, C 1,5 % og C 3 %, er så grovporøse og med så lav styrke, at de allerede efter 7 døgn frostcykler ville blive erklæret ikke-acceptable med en afskalning på h.h.v. 23,3 kg/m² og 10,4 kg/m². C 6 % er p.g.a. den grovporøse struktur heller ikke frostbestandig, og afskalningen efter 7 døgn frostcykler er 1,73 kg/m², hvilket betyder at C 6 % også ville blive erklæret ikke-acceptabel. Den afskallede mængde for C 12,5 % er mindre end den maksimale mængde for at opnå accept, men til gengæld er forholdet mellem afskallet mængde efter 56 døgn og efter 28 døgn for stort, og prøven ville derfor erklæres ikke-acceptabel iflg. SS 13 72 44. Kravet om at forholdet mellem afskallet mængde efter 56 døgn og 28 døgn ikke må overstige 2 tager højde for, at afskalningen ikke begynder at accelerere voldsomt. Det kan diskuteres, hvorvidt de eksisterende godkendelseskrav er fornuftige, når prøver med en afskalning på kun 4 % af den acceptable mængde - svarende til kun 40 % af den maksimale afskalning for at få betegnelsen "meget god" (MS 10 %-prøven med SA = 60 %) - alligevel kan forkastes p.g.a. accelerationskravet. Et accelerationskrav forekommer rimeligt, men det skal eventuelt opvejes med de øvrige krav.

C 25 % begynder først at afskalle efter 56 døgn, hvor afskalningen er 0,01 kg/m², altså 1/10 af afskalningen svarende til bedømmelsen "meget god", og en faktor 100 mindre end svarende til acceptabel frostbestandighed. C 50 % begynder først afskalningen efter 105 døgn, med 0,01 kg/m², som er konstant til og med 190 døgn, hvorefter der ikke er foretaget yderligere målinger. Efter 189 døgn er der endnu ikke afskallet materiale fra C 100 %-prøverne.

Den øgede frostbestandighed med øget cementindhold underbygger forklaringen om, at den øgede mængde hydratiseringsprodukter bidrager til tæt, finporøs struktur med høj styrke. Den lidt større frostbestandighed for C 50 % og C 100 %, som ikke indeholder tilstrækkeligt vand til fuldstændig hydratisering, kan evt. forklares med en lidt mere homogen fordeling af hydratiseringsprodukter i materialet, p.g.a. større cementmængde fordelt i materialet i forhold til f.ex. C 25 %.

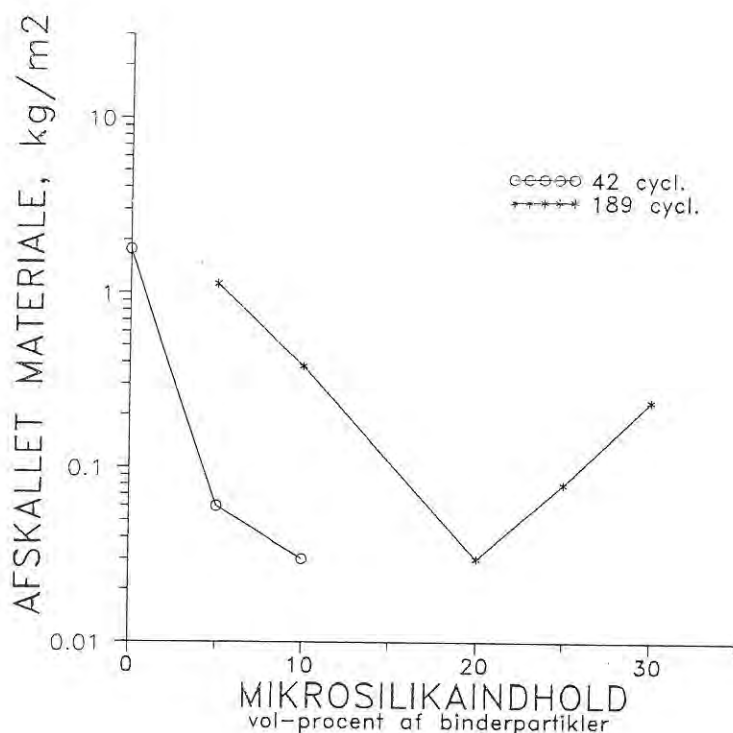
Resultater fra tidligere frost-tø-forsøg på CBL viser tilsvarende en øget frostbestandighed med øget indhold af cement for mørtler, se figur 6.8.6. Forsøg udført tidligere på CBL peger mod samme tendens for betoner.

Frostbestandighedens afhængighed af cementindholdet i finpartikeldelen er tillige illustreret i figur 6.8.8, hvor mængden af afskallet materiale efter h.h.v. 7, 56, 112 og 155 frostcykler er optegnet som funktion af cementindholdet.



Figur 6.8.8. Resultater fra frost-tø-forsøg i henhold til SS 13 72 44 med LCD-mørtler med varieret cementindhold af cement + flyveaske. I figuren ses mængde afskallet materiale efter h.h.v. 7, 56, 112 og 155 frostcykler som funktion af cementindhold i finpartikeldelen. Mikrosilikaen udgør 25 vol-% af binderpartiklerne. Mørtlerne indeholder 60 vol-% kvartssand og 40 vol-% binde-middel. Cylindrene er blevet vandlagret ved ca. 20 °C i 6 måneder før udsavning og konditionering til frost-tø-forsøg.

I figur 6.8.9 er optegnet mængde afskallet materiale efter h.h.v. 42 og 189 frostcykler som funktion af mikrosilikaindholdet.



Figur 6.8.9. Resultater fra frost-tø-forsøg i henhold til SS 13 72 44 med LCD-mørtler med varierende indhold af mikrosilika i bindemidlet. I figuren ses mængde afskallet materiale efter h.h.v. 42 og 189 frost-cycler som funktion af mikrosilikaindhold af binderpartiklerne. Cementen udgør 25 vol-% af cement + flyveaske. Mørtlerne indeholder 60 vol-% kvartssand og 40 vol-% bindemiddel. (MS 0 % : 40,4 vol-% binder og 59,6 vol-% kvartssand). Cylindrene er blevet vandlagret ved ca. 20 °C i 6 måneder før udsavning og konditionering til frost-tø-forsøg.

Frostresultaterne viser, at frostbestandigheden af LCD-mørtlerne (C 25 %) stiger med øget indhold af mikrosilika indtil 20 vol-% mikrosilika af binderpartiklerne, hvorefter den falder med øget mikrosilikaindhold. Samtlige LCD-prøver med mikrosilika har mindre mængde afskallet materiale end svarende til bedømmelsen "meget god" iflg. SS 13 72 44. Imidlertid er forholdet mellem afskallet mængde efter 56 døgn og 28 døgn større end 2 for MS 5 % og MS 10 %, hvorefter de iflg. SS 13 72 44 ville blive erklæret "ikke-acceptable". Prøverne uden mikrosilika, MS 0 %, erklæres efter 42 døgn "ikke-acceptable" med afskalningen 1,77 kg/m². På trods af tæt partikelpakning af cement og flyveaske, har prøverne uden mikrosilika ikke en finporøs struktur, og har dermed større mulighed for frysning af vand i porerne og deraf følgende frostskeader. Øget frostbestandighed med øget indhold af mikrosilika indtil en vis grænse indikerer en øget finporøs struktur dannet af ultrafine partikler i tæt pakning mellem de fine partikler og hydratiseringsprodukterne. Når hulrummene mellem de fine partikler i frisk tilstand er fyldt op med ultrafine partikler, vil en yderligere tilsætning af ultrafine partikler bevirke en mindsket pakningstæthed i såvel frisk som hærdnet tilstand.

Frostbestandighedens afhængighed af indholdet af tilslag i to typer LCD-mørtler er illustreret i figurene 6.8.4 og 6.8.5. Af figur 6.8.5, hvor mængden af afskallet materiale er normeret m.h.t. bindemiddelindhold, fremgår det, at bindemidlernes frostbestandighed for MS 10 % stort set er uafhængig af indholdet af sand. Mængden af afskallet materiale er den samme pr. arealenhed bindemiddel i prøver med 46 vol-% sand og 60 vol-% sand. MS 25 % med 60 vol-% sand er mere frostbestandig end MS 25 % med 46 vol-% sand. På trods af flere grænsezoner i MS 25 % - SA-60 % er mængden af afskallet materiale mindre end i MS 25 % - SA 46 %. I situationer med stort sandindhold og dermed en stor mængde grænsezoner vil en smule overdosering af mikrosilika forbedre den finporøse

struktur i grænsezonerne. Til gengæld vil en overdosering af mikrosilika i materialer med et lille sandindhold skade den finporøse struktur i bindemidlet. I MS 25 % er der en overdosering af mikrosilika i forhold til maksimal frostbestandighed, idet MS 20 % har mindre afskalning end MS 25 %, (SA-60 %). I en blanding med kun 46 vol-% sand vil overdoseringen blive mere udtalt, og frostbestandigheden mindskes.

Frostbestandigheden kan ændres ved at ændre typen af tilslag. Tidligere frost-tø-forsøg på CBL viser, at bauxit-tilslag udviser øget frostbestandighed i forhold til bl.a. kvartstilsag. Øget frostbestandighed ved anvendelse af bauxit-tilslag skyldes formodentlig bauxit-sandkornenes ru overflade, der giver stærkere grænsezoner.

I figur 6.8.7 er frostbestandighedens afhængighed af dispergeringsindhold vist ud fra tidligere CBL-resultater. Det ses, at et øget indhold af dispergeringsmiddel øger frostbestandigheden. Det skyldes en øget pakningstæthed i systemer, der indeholder ultrafine partikler, når de er veldispergerede samt en øget homogenitet i materialet.

6.9. Korrosionsmodstand.

Dette afsnit om korrosionsmodstand af LCD-materialer refererer hovedsagelig de resultater, der foreligger fra tidligere eksterne undersøgelser udført for Aalborg Portland A/S. Således er der ikke foretaget en grundig analyse af de mekanismer, der forårsager og fremmer armeringskorrosion i cementbaserede materialer.

Korrosion af armeringsjern i cementbaserede materialer er en elektrokemisk proces, hvor porevandet virker som en elektrolyt. For at en elektrokemisk proces kan forløbe må der være en elektrolyt, en elektronacceptor og en potentialeforskel mellem armeringsjern og elektrolyt til stede. I beton virker ilt som elektronacceptor. Anode- og katodereaktionerne, der forløber ved elektrokemisk korrosion med ilt som elektronacceptor, jvnf. Hagemann, E. m.fl. /44/, er:

Anode-proces: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++} + 2\text{e}^{-}$

Katode-proces: $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^{-} \rightarrow 4\text{OH}^{-}$

Jerns stabile tilstandsform i væske afhænger bl.a. af væskens redoxpotential og pH-værdi samt temperaturen, jvnf. Mattsson /45/.

I normal ikke-karbonatiseret beton er porevæskens pH-værdi ca. 12-14, og jernet befinder sig dermed i passiv tilstand. I passiv tilstand dannes et passivlag af Fe_2O_3 på jernets overflade, der beskytter mod armeringskorrosion.

LCD-materialer er på forhånd i korrosionshenseende meget suspekter, dels p.g.a. det høje mikrosilikaindhold og dels p.g.a. det lave cementindhold. Mikrosilika vil reagere med den i forvejen reducerede mængde $\text{Ca}(\text{OH})_2$, hvilket vil bevirke en sænkning af porevandets pH-værdi. Ved at porevandets pH-værdi sænkes, ændres armeringsjernets korrosionstilstand. Ved visse potentialer ophæves jernets passivitet ved lave pH-værdier.

Tætheden og resistiviteten af det cementbaserede materiale har indflydelse på armeringsjernenes korrosionsforhold. I et tæt materiale med fine porer foregår transporten af stoffer langsommere og vanskeligere end i et åbent materiale med grove porer.

Adgangen af ilt er medbestemmende for korrosionsforløb, således at korrosionen ikke kan forløbe, hvis der ikke er ilt til stede. Vandindholdet og transporten af vand er ligeledes medbestemmende for korrosionsforholdene. I et helt tørt materiale vil der ikke ske elektrokemisk korrosion, idet der da ikke er en elektrolyt til stede. Ved RF-værdier under 65 % korroderer jern ikke, jvnf. Hagemann, E. m.fl. /44/.

Cl^{-} -ioner i porevandet medvirker til nedbrydning af armeringens passivlag, således at korrosion fremmes. Ligeledes vil transport af CO_2 ind i materialet forårsage karbonatisering i betonen, hvorved porevandets pH-værdi sænkes - ligeledes fremmende for korrosion.

Af hensyn til at begrænse muligheden for korrosion er det således hensigtsmæssigt, at materialet er så tæt og med så fine porer som muligt. Herved reduceres og forsinkes transporten af vand, opløste stoffer og gasser, der kan medvirke til og fremme korrosion.

6.9.1. Forsøg på FORCE Institutterne.

På FORCE Institutterne (tidligere Korrosionscentralen) er der på foranledning af Aalborg Portland A/S udført en række forsøg for at karakterisere forskellige LCD-materialers egenskaber med relation til initiering af armeringskorrosion samt korrosionsprocessens forløb efter korrosionsstart. Prøverne, der er undersøgt, indeholder h.h.v. 100 vol-%, 50 vol-%, 25 vol-%, 12,5 vol-% og 6 vol-% cement af cement + flyveaske. Til sammenligning er en referenceprøve med konventionel cementpasta med v/c-tal = 0,3 blevet undersøgt.

Forsøgene, der er udført, er måling af: pH i porevæske, karbonatiseringshastighed, chloriddiffusion, chloridbinding, tid til korrosionsinitiering + kritisk chloridkoncentration, resistivitet samt iltreduktion. I det følgende refereres kortfattet resultater og konklusioner fra nogle af forsøgene. Forsøgsbeskrivelser, resultater og konklusioner er beskrevet af Sørensen /46/ og Kofoed /47/.

pH i porevæsken.

Til analyse af pH-værdier i porevæsken, blev det forsøgt at presse porevæske ud af prøverne, hvilket ikke var muligt i prøvernes oprindelige tilstand. Efter opfugtning af prøverne blev forsøget gentaget. Resultaterne af pH-værdierne herfra er:

C 100 % :	pH = 13,0	
C 50 % :	(pH = 11,0)	- tvivlsomt resultat
C 25 % :	pH = 12,3	
C 12,5 % :	pH = 11,3	
C 6 % :	pH = 11,4	

Blandingerne C 25 %, C 12,5 % og C 6 % har pH-værdier, der er under opløselighedsproduktet for $\text{Ca}(\text{OH})_2$, hvilket betyder, at al udfældet $\text{Ca}(\text{OH})_2$ er omsat ved reaktion med mikrosilika og evt. flyveaske. Det vurderes, at forsøgsresultaterne p.g.a. opfugtning kan være behæftet med stor usikkerhed.

Efter opbevaring i væske i 36 måneder er dele af prøvestykkerne blevet knust og opbevaret ved 100 % RF i 100 dage. Herefter er der foretaget endnu en porevæskepresning. Resultaterne var:

ref.:	pH = 13,3
C 100 % :	pH = 13,0
C 25 % :	pH = ca. 8 (målt med indikatorpapir)
C 6 % :	pH = ca. 8 (målt med indikatorpapir)

Årsagen til det store fald i pH-værdi for C 6 % og C 25 % vurderes at skyldes det lave cementindhold, og dermed det lille indhold af $\text{Ca}(\text{OH})_2$, der reagerer med mikrosilikaen. Inden nedknusningen er pH-værdien af væsken, hvori prøvestykkerne var opbevaret i 36 måneder målt til h.h.v. 13,3 , 13,1 , 11,9 og 11,7 for ref., C 100 %, C 25 % og C 6 %. Hvis der for C 6 % og C 25 % var tale om udludning, ville pH-værdien i opbevaringsvæsken være af samme størrelsesorden som pH-værdien i porevæsken.

Karbonatisering.

Under karbonatiseringsforsøg er betonprismer, 50x50x400 mm med varieret cementindhold blevet eksponeret med CO₂ under accelererede betingelser i en atmosfære med ca. 2 % CO₂ og 55 ± 5 % RF ved laboratorietemperatur i ca. 67 uger, og herefter i en atmosfære med 20 % CO₂ ± 2 %, 65 ± 5 % RF og 23 °C i ca. 30 måneder med en kort pause efter ca. 10 måneder.

Karbonatiseringsfronten er bestemt ved påsprøjtning af phenolphthalein, der har et omslagspunkt ved pH = 8,5-9, (pH < 8,5-9 : ingen farvereaktion, pH > 8,5-9 : rød). Af hensyn til synligheden af den røde farve på de mørke betoner er de friske brudflader blevet sprøjtet med en opslemning af finfordelt kridt og talkum i et organisk opløsningsmiddel, inden phenolphthalein er påsprøjtet. Efter ca. 30 måneders eksponering er karbonatiseringsfronten bestemt med følgende resultat:

C 100 % :	ingen synlig front
C 50 % :	ingen synlig front
C 25 % :	max. 1 mm
C 12,5 % :	pH-værdien var fra starten af forsøget lav
C 6 % :	pH-værdien var fra starten af forsøget lav
Ref.:	8-12 mm

Det konkluderes af Kofoed /47/, at blandingerne C 25 %, C 50 % og C 100 % har stor modstand mod CO₂-indtrængning. C 12,5 % og C 6 % har fra starten af eksponeringen en meget lav hydroxidmængde, og dermed lav pH-værdi, og er ikke umiddelbart egnede til stålarmerede konstruktioner.

Chloriddiffusion.

Chloriddiffusion er blevet målt på pastaskive à ca. 3 mm's tykkelse. Ved stationær transport er chloriddiffusionen blevet bestemt af Fick's lov: $J = -D \frac{dc}{dx}$, hvor J er fluxen af chloridioner [mol/m²s], D er diffusionskoefficient [m²/s], c er chloridkoncentration [mol/l] og x er afstanden [m].

De fundne diffusionskoefficienter for C 100 %, C 50 %, C 25 % og C 12,5 % ligger i et snævert interval, dog har C 25 %-blandingen den laveste diffusionskoefficient - 0,88 - 1,2 · 10⁻¹³ m²/s - ca. 10-14 gange mindre end for referenceblandingen. C 100 %, C 50 % og C 12,5 % har diffusionskoefficienter, der er h.h.v. 7, 5 og 9 gange mindre end referenceblandingen. C 6 % har i begyndelsen af det stationære forløb diffusionskoefficienten 12 · 10⁻¹³ m²/s, hvilket svarer til referenceprøvens diffusionskoefficient. Senere i forløbet falder diffusionskoefficienten for C 6 % til 4,6 · 10⁻¹³ m²/s - 1/3 af referenceprøvens diffusionskoefficient.

Diffusionskoefficienterne er gennemsnitsværdier, der er baseret på målinger fra 5 skiver. Usikkerheden ved målingerne er af Sørensen /46/ anslået til at være stor - af størrelsesordenen 10-15 % relativt.

På trods af stor usikkerhed ved forsøget kan det alligevel konkluderes, at diffusionskoefficienten for LCD-bindemidlerne med 12,5 vol-% cement af cement + flyveaske eller mere er væsentligt mindre end for konventionel cementpasta med v/c-tal = 0,3. De væsentligt lavere diffusionskoefficienter betyder i korrosionshenseende, at LCD-materialerne har meget større modstand mod nedbrydning af armeringens passivlag p.g.a. Cl⁻indtrængning.

Chloridbinding.

Da det bundne chlorid ikke er aktivt korrosionsfremkaldende, er kendskab til indholdet af frit chlorid mere interessant end kendskab til det totale chloridindhold.

Undersøgelse af chloridbinding er udført på pastaprøver for at bestemme forholdet mellem frit og bundet chlorid. Forsøgsresultaterne er usikre og virker tvivlsomme og refereres ikke her.

Korrosionsinitiering.

Måling af korrosionspotentialer inden eksponering i 1 M NaCl-opløsning for armeringsjern indstøbt i mørtler viste, at C 100 %-, C 50 %-, C 25 %- og referenceprøverne havde potentialer indenfor området, der anses for normalt for passivt stål. Potentialerne for C 12,5 % og C 6 % er meget lave, hvilket betyder, at stålet i C 12,5 % og C 6 % er i aktiv tilstand selv uden tilstedeværelse af Cl⁻-ioner. Det frie korrosionspotential og dannelsen af passivlaget på de indstøbte armeringsjern styres af iltadgangen og porevæskens pH-værdi.

Ved måling af korrosionsstrømmen til de eksponerede prøver under eksponeringen kan en jævnt fordelt korrosionshastighed beregnes. Forsøget viser, at stålet i C 6 % allerede ved eksponeringens start korroderer med en uacceptabel høj hastighed, ca. 0,15 mm/år. I forhold til C 100 %, C 50 %, C 25 % og referenceblanding viste C 12,5 %-blandingen også en øget strøm. Korrosionsstrømmen for C 12,5 % stiger i de første 5 ugers eksponering og falder derefter svagt. De målte strømme er i intervallet 39 - 17 μ A, svarende til en korrosionshastighed på 16 - 7 μ m/år. Korrosionshastigheden for C 12,5 % er ca. 1000 gange højere end for C 100 %, C 50 %, C 25 % og referenceblandingen. Korrosionshastigheden for C 12,5 % vurderes af Sørensen /46/ til at være uacceptabel høj.

Resistivitetsmålinger.

Resistiviteten er målt på mørtelemner, og udviklingen af resistiviteten er fulgt fra umiddelbart efter støbning og gennem de følgende 240 døgn. Resistiviteten udtrykker materialets modstand mod transport af elektrisk strøm, og den afhænger dels af indholdet af væskefyldte porer og dels af porevæskens ledningsevne.

Det konkluderes af forsøgene, at blandingerne C 100 %, C 50 %, C 25 % og C 12,5 % har resistiviteter, der er væsentligt højere end for konventionelle mørtler. Slutresistiviteten efter 240 døgn for C 100 %, C 50 %, C 25 % og C 12,5 % er h.h.v. 65, 150, 180 og 18 gange større end referenceblandingsens resistivitet. C 6 % har en resistivitet, der er 70 % af referenceblandingsens resistivitet. For samtlige prøver er tendensen, at resistiviteten

stiger over en længere periode og derefter stabiliserer sig. Det stemmer overens med, at resistiviteten følger materialernes hærkning.

Den højere resistivitet for C 25 %-blandingen kan skyldes den mindre ion-koncentration i porevæsken, påvist ved måling af lav pH-værdi. Med en faldende ion-styrke i porevæsken, målt som en faldende pH-værdi, stiger resistiviteten.

7. Diskussion.

Projektet har omhandlet undersøgelser af struktur og egenskaber i et bredt spektrum af tætte bindemidler med flyveaske, mikrosilika og lave cementindhold. Projektet har indeholdt en lang række undersøgelser af de enkelte materialer, som ud over de specifikke informationer giver et samlet billede og overblik over LCD-materialekonceptet.

I det følgende opdeles de undersøgte bindemidler i følgende klasser:

I. Højkvalitets LCD-bindemidler. Veldispergerede tætte og homogene bindemidler med et mikrosilikaindhold på 10-30 vol-% af binderpartiklerne og et cementindhold større end ca. 20 vol-% af cement + flyveaske.

De undersøgte bindemidler fra denne klasse er bindemidler med fastholdt mikrosilikaindhold på 25 vol-% og cementindhold på h.h.v. 25 og 50 vol-% af cement + flyveaske. Til sammenligning er endvidere undersøgt Densit®-bindemiddel med 100 vol-% cement i finpartikeldelen - altså uden flyveaske - og 25 vol-% mikrosilika.

Med fastholdt cementindhold på 25 vol-% af cement + flyveaske er der undersøgt bindemidler med varieret mikrosilikaindhold fra 10 til 30 vol-% af binderpartiklerne.

II. LCD-bindemidler med ekstremt lavt cementindhold. Veldispergerede tætte og homogene bindemidler med et mikrosilikaindhold på 10-30 vol-% og et cementindhold på 1-6 vol-% af cement + flyveaske.

Bindemidlerne C 1,5 %, C 3 % og C 6 %, som har et mikrosilikaindhold på 25 vol-% af binderpartiklerne, hører til denne klasse.

III. Bindemidler baseret på fine partikler. Veldispergerede tætte og homogene bindemidler uden eller med meget beskeden mængde mikrosilika.

Bindemidlerne MS 0 % og MS 5 %, som har et cementindhold på 25 vol-% af cement + flyveaske, hører til denne gruppe. Materialerne helt uden mikrosilika omfattes ikke af LCD-konceptet.

IV. Ikke veldispergerede bindemidler. Herunder er blevet undersøgt bindemidler med LCD-partikelsammensætningen 25 vol-% mikrosilika (af binderpartiklerne) og 25 vol-% cement (af cement + flyveaske) men med et reduceret indhold af dispergeringsmiddel i forhold til en reference LCD-blanding. Materialerne med utilstrækkelig mængde dispergeringsmiddel omfattes ikke af LCD-konceptet.

Opdelingen er ikke skarp; f.ex. klassificeres bindemidler med 12,5 % cement (C 12,5 %) som værende mellem I og II, og bindemidler med 2 % mikrosilika eller med 50 % dispergeringsmiddel som beliggende i grænseområder for LCD-materialer.

Resultaterne fra h.h.v. struktur- og egenskabsundersøgelserne giver følgende billede af materialerne i de fire kategorier:

Ad I)

Højkvalitetsbindemidlerne har strukturer og egenskaber, der ikke afviger meget fra

Densit®-bindemidlers. Bindemidlerne har en meget finporøs struktur med en overvejende del af porerne mindre end 1 nm.

Den finporøse struktur med porer af nanometerstørrelse og mindre viser sig ved, at materialerne i forhold til konventionel cementpasta har relativt større vandindhold ved lave relative fugtigheder, et relativt større svind, små dannede ismængder ved CAL-forsøg, stor frost- og korrosionsbestandighed samt høje styrker.

Materialerne har således et lille massetab ved udtørring ved 20 °C og 45-50 % RF - for mørtler med 60 vol-% kvartssand således ca. 2-5 ‰ af startmasse og relativt stort udtørringssvind - ca. 0,4-0,45 ‰ efter ca. 125-170 dages udtørring. Udtørrings-hastigheden er meget lille sammenlignet med konventionel cementpasta og beton.

Materialerne er som Densit® "absolut" frostsikre, hvilket viser sig ved ingen eller ekstrem lille afskalning - ca. 0,01 kg/m² for C 50 % efter 190 frost/tø-cycler, målt på mørtelprøver. Ifølge svensk standard SS 13 72 44 vurderes et materiales frostbestandighed at være "meget god", hvis afskalningen efter 56 frost/tø-cycler er mindre end 0,1 kg/m².

Ved CAL-forsøg sker der først isdannelse ved ca. -35 °C under afkøling og mængden af dannet is er meget lille, hvilket svarer til, at en overvejende del af porerne er af størrelsesordenen 1 nm og mindre. Opvarmningsforsøg indikerer en jævn porestørrelsesfordeling op til ca. 10 nm, men den overvejende del af porerne er mindre end 2 nm. De to varmekløb giver ikke helt ens strukturbillede (se kapitel 6.1), men det samlede billede af en meget finporøs struktur er i god harmoni med den observerede store frostmodstand.

Den finporøse struktur med meget små porer betyder også, at materialerne yder stor modstand mod armeringskorrosion, hvilket er underbygget af diverse målinger med direkte tilknytning til korrosion, jvnf. Sørensen /46/ og Kofoed /47/.

Materialerne har høje styrker. Styrkeniveauet for højkvalitetsmaterialerne svarer stort set til styrkeniveauet for Densit®. F.ex. har mørtelprøver med 25 % cement, C 25 %, cylinder-trykstyrker mellem 100 MPa og 200 MPa afhængig af arten af tilslag og af lagringsbetingelserne.

LCD-materialerne udviser mindre hydratiseringssvind og mindre varmeudvikling end tilsvarende Densit®-materialer. F.ex. er hydratiseringssvindet for C 25 % ca. 2,6 ‰ efter 200 timers hydratisering, hvilket svarer til knap 50 % af det tilsvarende for Densit® (C 100 %).

Energiforbruget til fremstilling af LCD-materialer samt emissioner af f.ex. CO₂ til miljøet i forbindelse hermed er reduceret i forhold til energiforbrug og emissioner for tilsvarende Densit®-materialer. F.ex. er energiforbruget til fremstilling af C 25 % ca. halvdelen af energiforbruget til fremstilling af Densit®, og emissionen af CO₂ udgør kun ca. 1/3. Energi- og emissionsresultaterne er behæftet med stor usikkerhed, og skal betragtes som størrelsesordener mere end absolutte værdier. Der er imidlertid en ikke uvæsentlig miljømæssig positiv effekt ved at erstatte en del af cementen med flyveaske.

Ad II)

LCD-materialerne med ekstremt lave cementindhold har en mindre finporøs struktur end højkvalitetsmaterialerne - typisk med en overvejende del af porerne med radius 5-10 nm. Det betyder en mindre tæthed i bindemidlerne og mindre holdbarhed, f.ex. med hensyn til frost og armeringskorrosion. Ved CAL-forsøg ses således under afkøling isdannelse allerede ved -5 - -10 °C.

De ekstremt lave cementindhold betyder en lille mængde dannet calciumhydroxid, hvilket i mikrosilikaholdige bindemidler resulterer i en sænkning af porevæskens pH-værdi. Lav pH-værdi i porevæsken sammenholdt med den mindre tæthed p.g.a. flere og

større porer betyder, at de ekstremt cementfattige bindemidler er uegnede til at yde en effektiv korrosionsmodstand.

De ekstremt cementfattige materials styrker er lavere end styrken af højkvalitetsmaterialerne. I forhold til konventionel beton er styrkerne dog utroligt høje, når man tager de ekstremt lave cementindhold i betragtning. Typisk haves f.ex. cylinder-trykstyrker fra 50 til 100 MPa for materialer med 6 vol-% cement i finpartikeldelen og fra 10 til 25 MPa for materialer med kun 1,5 vol-% cement i finpartikeldelen.

Mørtelprøver har noget lavere elasticitetsmoduler - h.h.v. ca. 30000 MPa, 35000 MPa og 45000 MPa for C 1,5 %, C 3 % og C 6 % mod ca. 55000 - 65000 MPa for højkvalitetsmaterialerne.

Den mindre tætte struktur med store porer viser sig ligeledes ved, at materialerne har væsentligt lavere vandindhold ved lave RF-værdier end de cementrigere materialer. Massetabet for mørtler med 60 vol-% kvartssand ved udtørring ved 20 °C og 45-50 % RF i ca. 150 dage er ca. 30-40 % mod ca. 3-6 % for de cementrigere mørtler. P.g.a. de beskedne mængder dannede hydratiseringsprodukter er svindet lille ved udtørring. Svindet af mørtler er ved udtørring i ca. 150 dage ved 20 °C og 45-50 % RF af størrelsesordenen 0,3 - 0,35 % mod ca. 0,45 % for de cementrigere LCD-mørtler.

P.g.a. de lave cementindhold er materialernes varmeudvikling og hydratiseringssvind endnu mindre end for højkvalitetsmaterialerne. For C 6 % er hydratiseringssvindet efter 200 timer således ca. 25 % af det tilsvarende svind for Densit®.

Energiforbruget er ligeledes reduceret yderligere i forhold til højkvalitetsmaterialerne. Imidlertid er energibesparelsen ikke så stor ved at mindske cementindholdet yderligere under 25 vol-% af cement + flyveaske, idet de øvrige bestanddele da udgør den overvejende del af energiforbruget.

De specielle strukturer og egenskaber gør denne materialegruppe mere egnet til specialprodukter end som erstatning for konventionel beton.

Ad III)

Materialerne uden ultrafine partikler hører ikke ind under LCD- eller Densit®-materialerne. Materialerne er ikke så finporøse som de tilsvarende materialer, der indeholder ultrafine partikler. Det viser sig ved CAL-forsøg ved en større isdannelse, samt at isdannelsen påbegyndes ved højere temperatur - ca. -5 - -10 °C.

Ved frost/tø-forsøg udviser materialerne en ikke-acceptabel holdbarhed. F.ex. har MS 0 % efter 42 frost/tø-cycler en afskalning på 1,77 kg/m².

Styrkerne er ligeledes lavere - ca. halvdelen af styrken for Densit® - men alligevel høje i forhold til konventionel beton.

Selv beskedne mængder mikrosilika - f.ex. op til 5 vol-% - forbedrer strukturen og egenskaberne betydeligt, hvilket afspejles i såvel CAL-resultaterne ved en mindre isdannelse, i en reduceret afskalning ved frost/tø-forsøg og i højere styrke. Sammenlignet med konventionel beton er kvaliteten af de mere cementrige materialer i denne gruppe imidlertid interessant.

Ad IV)

Ikke veldispergerede materialer med LCD-partikelsammensætning hører ikke ind under LCD-konceptet. Materialerne er inhomogene og har en mindre tæt struktur, lavere styrke og dårligere holdbarhed.

Ved flydemålinger ses tydeligt den mindre pakningstæthed i bindemidler med reduceret indhold af dispergeringsmiddel, svarende til et større vandbehov for at materia-

lerne er bearbejdelige. Den lave pakningstæthed og mindre homogenitet i det friske bindemiddel afspejles i en mere grovporøs struktur i det hærdede bindemiddel. Således ses af CAL-resultaterne en væsentlig større isdannelse begyndende ved temperaturer omkring -5 - -10 °C. Det indikerer en stor porøsitet og stor porestørrelse. Undersøgelsen af de mindre veldispergerede materialer understreger således nødvendigheden af en effektiv dispergering - én af hovedhjørnestenene i LCD- og Densit®-konceptet.

Det har vist sig, at en del af de konventionelt anvendte målemetoder er mindre egnede til undersøgelse af de meget tætte materialer. I en del af tilfældene er de målte effekter (f.ex. mængde af afskallet materiale ved frostforsøg, ismængder ved CAL-forsøg) så små, at det er vanskeligt at differentiere mellem nært beslægtede bindemidler. For at identificere forskellene mellem de tætte og finporøse bindemidler vil det være nødvendigt at udvikle metoder og teknikker, der i højere grad tager højde for de finporøse strukturer. I projektet er de benyttede metoders anvendelighed til at undersøge egenskaber og struktur for meget tætte bindemidler diskuteret og vurderet. Sammenholdt giver de mange resultater imidlertid et konsistent overordnet billede af LCD-bindemidlernes egenskaber og struktur samt deres variation med partikelsammensætningen.

I porestørrelsesområdet omkring 1 nm og mindre er de anvendte teknikker og antagelser ved strukturanalyserne behæftet med stor usikkerhed.

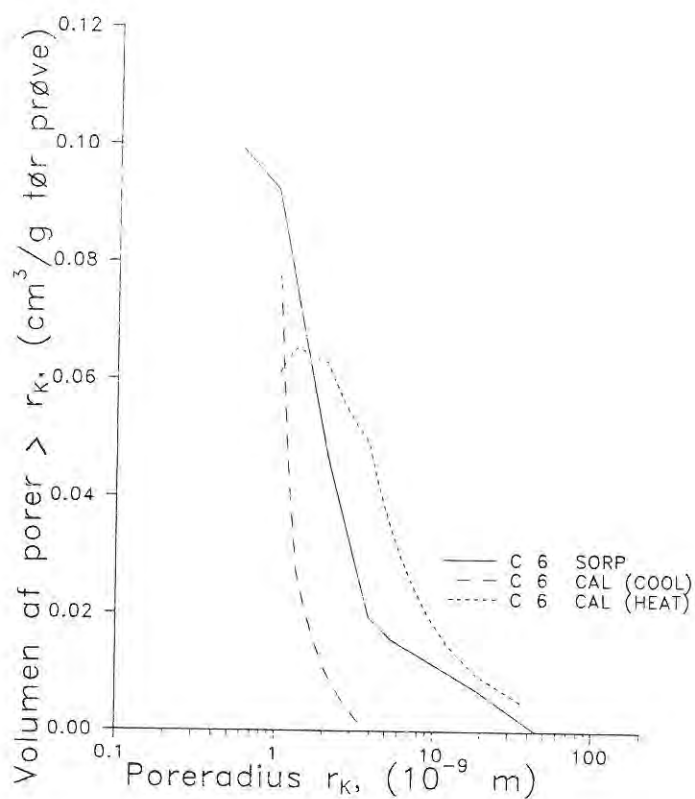
I det ekstremt fine poreområde vil CAL-resultater være overlejet af effekter fra adsorberet vand, der ikke fryser som almindeligt vand, og som sandsynligvis også influerer på anden måde i forhold til almindeligt vand på de målte varmemængder.

På tilsvarende vis vil sorptionsresultater ved lave RF-værdier indeholde usikkerheder p.g.a. strukturændringer, f.ex. på grund af reduceret disjoining pressure, som ikke kan skelnes fra kapillarbetinget udtørring. Herved fås ligeledes et fejlagtigt billede af porestrukturen i det finporøse område.

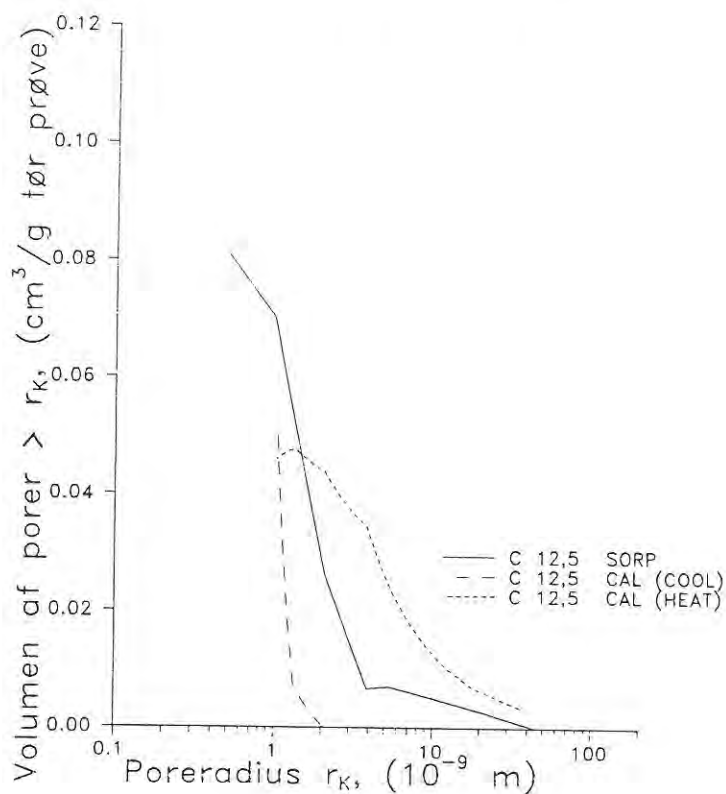
Strukturundersøgelserne vanskeliggøres ved et manglende kendskab til indholdet af adsorberet vand samt det adsorberede vands indflydelse på analyserne.

Usikkerheden ved de anvendte målemetoder kommer til udtryk i figurerne 7.1 - 7.5. Her er porestørrelsesfordelingen bestemt ved CAL- og sorptionsforsøg optegnet for bindemidlerne C 6 %, C 12,5 %, C 25 %, C 50 % og C 100 %. I figurerne er angivet volumen af porer større end r_K som funktion af r_K . De sammenlignede prøver er fra samme blanding. CAL-prøverne har været lagret lidt over 1 år i mættet kalkvand, og sorptionsprøverne har været lagret ca. 1½ år inden nedknusning. Fra CAL-forsøget er optegnet porestørrelsesfordeling bestemt både under afkøling (COOL) og opvarmning (HEAT). Porestørrelsesfordelingerne fra CAL-forsøgene er beregnet ud fra de fundne ismængder ved givne temperaturer. I de enkelte temperaturintervaller er det antaget, at isdannelsen er jævn.

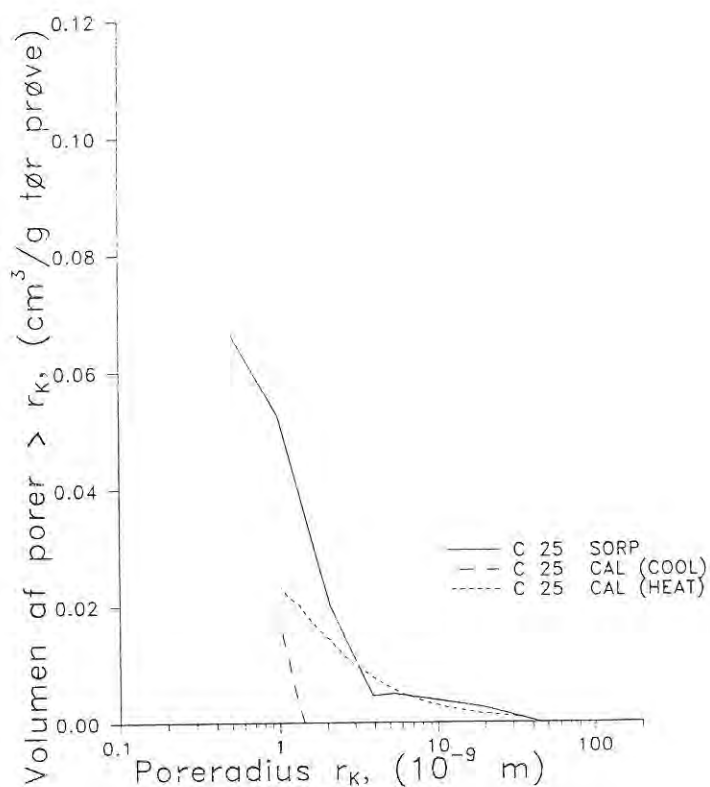
Figur 7.1. Porestørrelsesfordeling for C 6 % bestemt ved h.h.v. sorptionsforsøg og ved CAL-forsøg under afkøling (COOL) og opvarmning (HEAT). Figuren angiver volumen af porer større end en given porestørrelse, r_K .



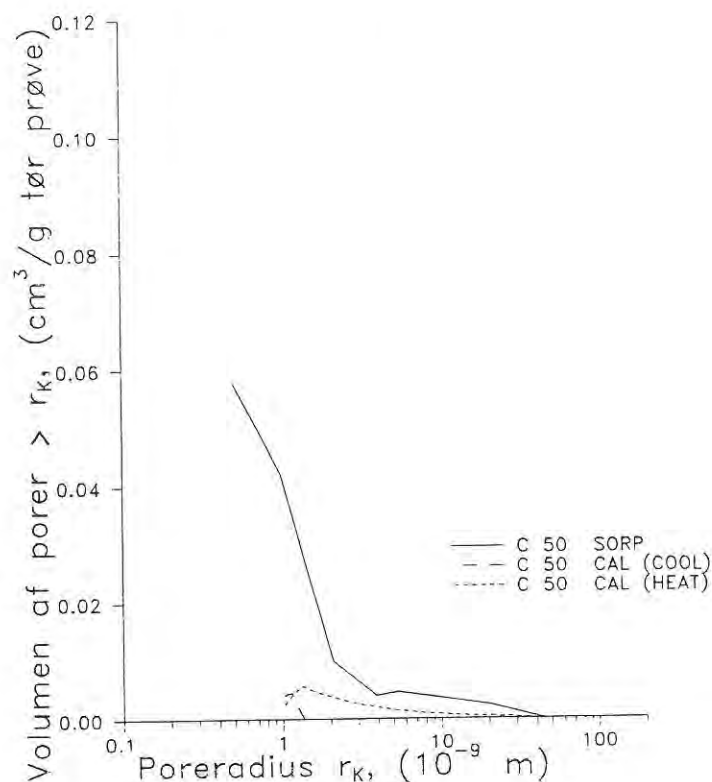
Figur 7.2. Porestørrelsesfordeling for C 12,5 % bestemt ved h.h.v. sorptionsforsøg og ved CAL-forsøg under afkøling (COOL) og opvarmning (HEAT). Figuren angiver volumen af porer større end en given porestørrelse, r_K .



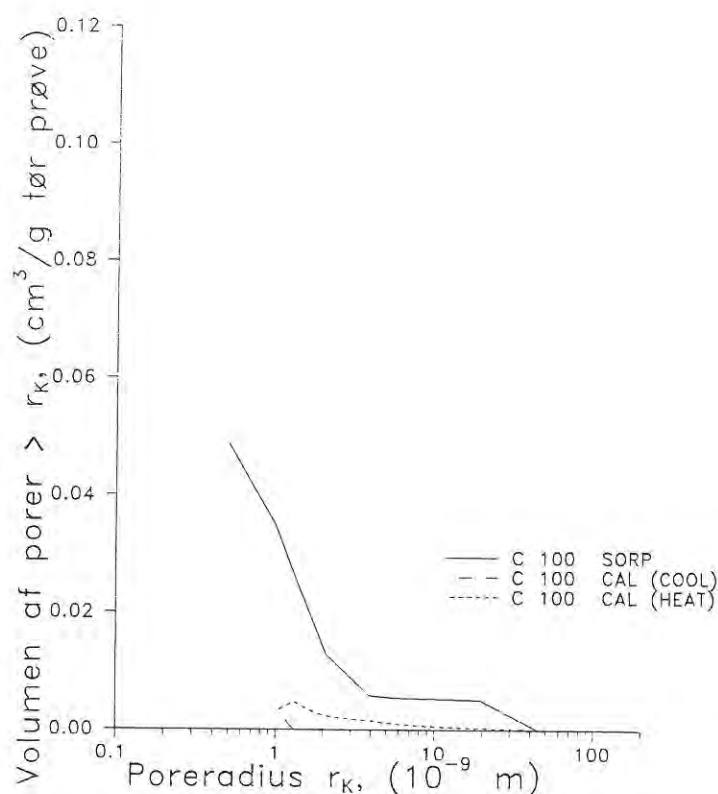
Figur 7.3. Porestørrelsesfordeling for C 25 % bestemt ved h.h.v. sorptionsforsøg og ved CAL-forsøg under afkøling (COOL) og opvarmning (HEAT). Figuren angiver volumen af porer større end en given porestørrelse, r_K .



Figur 7.4. Porestørrelsesfordeling for C 50 % bestemt ved h.h.v. sorptionsforsøg og ved CAL-forsøg under afkøling (COOL) og opvarmning (HEAT). Figuren angiver volumen af porer større end en given porestørrelse, r_K .



Figur 7.5. Porestørrelsesfordeling for C 100 % bestemt ved h.h.v. sorptionsforsøg og ved CAL-forsøg under afkøling (COOL) og opvarmning (HEAT). Figuren angiver volumen af porer større end en given porestørrelse, r_K .



Det ses, at der er variation dels mellem CAL-resultaterne fra COOL og HEAT, og dels mellem CAL-resultater og sorptionsresultater.

Årsagen til forskellen mellem COOL- og HEAT-kurverne formodes at være et udtryk for en ikke-stabil væskefase (underafkøling) i større porer ved nedkøling, f.ex. "inkbottle" effekt. Det vurderes, at resultater fra opvarmningsforløbet ved CAL-forsøg bidrager med et mere korrekt billede af porestrukturen end resultaterne fra afkølingsforsøget.

Det vurderes, at den lille aldersforskel af prøverne ikke har stor betydning. Forskelle mellem porestørrelsesfordeling bestemt ved CAL- og ved sorptionsforsøg kan skyldes de tidligere nævnte usikkerheder p.g.a. en overlejret effekt fra adsorberet vand. Det påvirker de specifikke resultater af både poremængde og r_K ved de enkelte forsøg. Hertil kommer ved bestemmelsen af porestørrelser ud fra r_K , at tykkelsen af adsorberede lag indgår forskelligt for de to typer forsøg, h.h.v. som funktion af RF ved stuetemperatur og som funktion af temperaturer mindre end 0 °C. Strukturændringer under det ene eller evt. begge forsøg kan endvidere bidrage til forskellige resultater.

8. Konklusion.

LCD-konceptet er en videreudvikling af Densit®, der er højkvalitetsmaterialer baseret på bindemidler med cement og mikrosilika arrangeret meget tæt og homogent.

Ved i Densit®-materialer at substituere op til 75 vol-% af cementen med andre partikler af cementfinhed - her flyveaske - forbliver strukturer, mekaniske egenskaber og holdbarhed stort set uændrede.

Bindemidlerne har som Densit® en finporøs struktur med en overvejende del af porerne af størrelse 1-2 nm og mindre, hvilket afspejles ved en lille isdannelse ved temperaturer omkring -35 °C ved CAL-forsøg, stor holdbarhed med hensyn til frost og armeringskorrosion og høje styrker, omkring 100 - 200 MPa afhængig af arten af tilslag og lagringsbetingelser.

P.g.a. lavere cementindhold har de finporøse bindemidler mindre hydratiseringssvind og mindre varmeudvikling end Densit®. C 25 % har et hydratiseringssvind, der er knap halvdelen af hydratiseringssvindet af Densit®. Energiforbruget til fremstilling er ligeledes reduceret i forhold til Densit®, f.ex. til ca. halvdelen for C 25 %.

Ligesom Densit® udviser materialerne ikke ubetydeligt udtørringssvind og beskedent vandtab ved moderat udtørring - f.ex. ned til 50 % RF.

Ved at substituere ekstremt store mængder af cementen i Densit® med flyveaske, (94 - 98,5 % flyveaske og 6 - 1,5 % cement), fås materialer med en mindre tæt struktur. Materialerne har en ikke acceptabel holdbarhed med hensyn til frost og armeringskorrosion.

De ekstremt cementfattige materials styrker er lavere end styrken af Densit®, men er i betragtning af de utroligt lave cementindhold forbløffende høje i forhold til konventionel beton. F.ex. haves styrker for C 6 % fra 50 - 100 MPa. Med kun 1,5 vol-% cement i finpartikeldelen kan fås styrker på 10 - 25 MPa.

P.g.a. de meget mindre cementindhold er materialernes hydratiseringssvind og varmeudvikling reduceret i forhold til Densit®. For C 6 % er hydratiseringssvindet ca. 25 % af hydratiseringssvindet for Densit®.

LCD- og Densit®-konceptet er baseret på bindemidler indeholdende ca. 10-30 vol-% ultrafine partikler. De ultrafine partikler medvirker til at øge pakningstætheden i materialerne og at skabe en finporøs struktur bestående af porer af nm-størrelse og mindre. Materialer uden ultrafine partikler, der ikke hører ind under LCD- og Densit®-konceptet har ikke så finporøs struktur som materialer med ultrafine partikler. Materialerne har mindre styrke, ca. halveret i forhold til Densit®, og dårligere holdbarhed, f.ex. med hensyn til frost. Sammenlignet med konventionel beton er kvaliteten af materialerne ikke dårlig.

Med en beskedent mængde mikrosilika, f.ex. op til ca. 5 %, forbedres struktur og egenskaber betydeligt.

I LCD- og Densit®-materialer, der indeholder store mængder ultrafine partikler, er en af forudsætningerne for at opnå tætte og homogene materialer, at materialerne er veldispergerede. Strukturundersøgelser af bindemidler med en reference LCD-partikelsammensætning men med et reduceret indhold af dispergeringsmiddel viser, at ikke-veldispergerede materialer har en mindre tæt og mindre homogen struktur resulterende i lavere styrke og dårlig holdbarhed.

Konklusion

Flere af de anvendte målemetoder har vist sig mindre egnede til bestemmelse af tætte meget finporøse LCD-materialers struktur og egenskaber. Sammen giver de mange forskellige forsøg dog et konsistent overordnet billede af materialernes struktur og egenskaber.

9. Projektforløb.

Projektet har overvejende været et uddannelsesforløb, som efter egen vurdering har været udbytterigt. Der har i projektet været lagt særlig vægt på en teknisk videreuddannelse, som er foregået ved løbende vejledning og undervisning, overvejende indenfor specifikke materialeteknologiske områder. Den tekniske videreuddannelse har ført til en forbedret faglig indsigt indenfor det materialeteknologiske område samt givet erfaring med udførelse af et projektarbejde. Deltagelse i kursusaktivitet har givet mulighed for uddannelse indenfor specifikke områder, såsom statistisk forsøgsplanlægning, ledelse og præsentations-teknik. Endelig har der i projektet været mulighed for at deltage i enkelte konferencer.

På grund af projektets udformning som et uddannelsesforløb, er det valgt at afspejle dette i rapporten. Således indeholder rapporten, udover den tekniske essens af projektet, en beskrivelse af nogle materialeteknologiske aspekter.

For Aalborg Portland A/S er resultatet af projektet et forsøgsmateriale, der sammen med i forvejen eksisterende forsøgsmateriale og teori har bidraget til en overordnet kortlægning af LCD-materialernes strukturer og egenskaber. Projektets forsøgsresultater med hensyn til materialernes opførsel svarer stort set til de forventede resultater, og bidrager således overvejende til en underbygning af de forventede resultater.

For Institutet for Bygningsteknik på Aalborg Universitetscenter vurderes udbyttet at være mere begrænset. Udskiftning af AUC's repræsentant i ledergruppen et par gange p.g.a. orlov og fratrædelse vil formodentlig betyde, at der ikke umiddelbart arbejdes videre med teknologien omkring LCD-materialerne på instituttet.

10. Videre arbejde.

Som en opfølgning af projektet vil det være interessant at få yderligere information om LCD-bindemidlernes struktur på submikroskopisk niveau - dels for, med anden teknik, at få et mere sikkert billede af porestrukturen i nanometer-området og mindre, og dels for at få kendskab til hvordan materialernes struktur m.h.t. hydratiseringsprodukter og grænsezoner er på forskellige tidspunkter i hydratiseringsforløbet.

I et meget begrænset omfang er der i projektet benyttet scanning elektron mikroskopi (SEM) til at observere strukturen i LCD-bindemidler - observationer, der ikke er yderligere behandlet eller rapporteret. Ud fra det begrænsede udbytte af SEM er det vanskeligt at vurdere, hvorvid SEM er egnet til strukturanalyser af LCD-bindemidler. Det formodes, at det er muligt at få visse informationer om strukturen på cementstørrelses-niveau ved hjælp af SEM. Imidlertid vil oplysninger om strukturen på mikrosilika-niveau - om grænsezoner omkring mikrosilikapartiklerne og om hydratiseringsprodukternes beskaffenhed - antageligt kræve endnu finere teknikker som f.ex. transmissions elektron mikroskopi, TEM.

En klarlæggelse af betydningen af adsorberet vand på strukturundersøgelserne, herunder en undersøgelse af adsorberet vands fysiske egenskaber, vil medføre, at kvaliteten og pålideligheden af porestrukturanalyser foretaget ved konventionelle forsøgsmetoder øges.

Ud over en undersøgelse af vands betydning på strukturanalyser vil en kortlægning af vands indflydelse på materialernes egenskaber, f.ex. betydningen af vandmætningsgraden på styrke eller svind, ligeledes være af interesse.

Ved et eventuelt ønske om at identificere forskelle mellem nært beslægtede tætte LCD-materialer med hensyn til flere af egenskaberne vil det betyde krav til målemetoderne om detektering af små effekter med lille usikkerhed. Det vil betyde, at flere af de konventionelt anvendte metoder skal forbedres eller erstattes af alternative metoder.

Et emne, der er relevant for det generelle LCD-koncept med hensyn til materialernes struktur og egenskaber, er betydningen af de fine og ultrafine partiklers reaktivitet. En skelnen mellem de fine og ultrafine partiklers filler- og puzzolaneffekt på de endelige materials struktur og egenskaber vil bidrage til en ny mulighed for forståelse og design af LCD-materialernes egenskaber.

11. Litteraturhenvisninger.

- /1/ Bache, H.H.: "Ny Beton - ny teknologi", BetonTeknik 8/04/1992, Aalborg Portland.
- /2/ Bache, H.H.: "Stabilitet af frisk komprimeret beton", BetonTeknik 3/08/78, Aalborg Portland.
- /3/ Bache, A.: "Undersøgelse af pakning af tilslag i frisk beton som funktion af bindemiddelsammensætning og fremstillingsproces", 1992, CBL Rapport nr. 50, Aalborg Portland.
- /4/ Bache, H.H.: "Densified cement/ultrafine particlebased materials". Presented at the Second International Conference on Superplasticizers in Concrete, June 1981, Ottawa, Canada. CBL Rapport nr. 40, Aalborg Portland.
- /5/ Groves, G.W. & Rodger, S.A.: "The Hydration of C_3S and ordinary Portland Cement with relatively large additions of microsilica", Advances in Cement Research, 1989, Vol. 2, nr. 8, October, pp. 135 - 140.
- /6/ Groves, G.W.: "Transmission Electron Microscopy of Cements and Mortars", Materials Forum (1990) Vol. 14, pp. 1 - 8.
- /7/ Bache, H.H.: "Betons styrke", BetonTeknik 3/06/1976, Aalborg Portland.
- /8/ Herholdt, Aa.D. m.fl.: "Beton-Bogen", Aalborg Portland, CtO, 2. udg., 1985.
- /9/ Neville, A.M.: "Properties of Concrete", 3. udg., Longman Scientific & Technical, 1987.
- /10/ Bentur, A. & Goldman, A.: "Effects of pozzolanic and non-reactive microfillers on the transition zone in high strength concretes", Presented at RILEM Interfaces in Cementitious Composites International Conference, Oct.'92, Toulouse, France.
- /11/ Nepper-Christensen, P.: "Betons elasticitetsmodul", BetonTeknik 3/01/1970, Aalborg Portland.
- /12/ Nepper-Christensen, P.: "Shrinkage and swelling of rocks due to moisture movements", Betonforskningslaboratoriet, Karlstrup, 1964.
- /13/ Hansen, Will: "Drying Shrinkage Mechanisms in Portland Cement Paste", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 70, nr. 5, pp. 323 - 328, 1987.
- /14/ Castellan, G.W.: "Physical Chemistry", 4. printing, 1970, Addison-Wesley Publishing Company.
- /15/ Hansen, P.F.: "Materialefysik for bygningsingeniører, Beregningsgrundlaget", Institut for Bygningsteknik, Aalborg Universitetscenter, Oktober 1993.
- /16/ Nielsen, A.: "Fugt i bygningsmaterialer", Teknisk Rapport 172/87, Laboratoriet

for Bygningsmaterialer, Danmarks Tekniske Højskole.

- /17/ Jensen, O.M.: "Autogen Deformation og RF-ændring - selvudtørring og selvudtørringssvind", Teknisk Rapport 284/93, Laboratoriet for Bygningsmaterialer, Danmarks Tekniske Højskole, Maj 1993.
- /18/ Powers, T.C. & Brownnyard, T.L.: "Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste", Research Laboratories of the Portland Cement Association, PCA, Bulletin 22, 1948.
- /19/ Bache, H.H.: "Beton - Frost - Fysik", Dansk Beton nr. 2 & 3, 1991.
- /20/ Svensk Standard SS 13 72 44, SIS Standardiseringkommisionen i Sverige, 1988.
- /21/ "Shaped Article with a cement-bound matrix and method and composition for the preparation thereof", International Application Published under the Patent Cooperation Treaty (PCT), International Publication Number WO 90/13524, Priority data 1 May 1989.
- /22/ "Portlandcementer", BetonTeknik 1/01/1983, rev. 1990, Aalborg Portland.
- /23/ Jensen, O.M.: "Dilatometer - kalibrering og afprøvning", Teknisk Rapport 261/92, Laboratoriet for Bygningsmaterialer, Danmarks Tekniske Højskole, 1992.
- /24/ Grigull, U., Straub, J. & Schiebener, P.: "Steam Tables in SI-Units", second revised edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo 1984.
- /25/ Fletcher, N.H.: "The Chemical Physics of Ice", Cambridge University Press, 1970.
- /26/ Fontenay, C.le Sage de: "Isdannelse i Hærdnet Cementpasta", Teknisk Rapport 101/82, Laboratoriet for Bygningsmaterialer, Danmarks Tekniske Højskole, 1982.
- /27/ Fagerlund, G.: "Non-freezable Water Contents of Porous Building Materials", Report 42, Tekniska Högskolan i Lund, Lund, 1974.
- /28/ Holland, A.D.: "Porestruktur i hærdnet cementpasta og mørtel med forskellige cementtyper og tilsætningsstoffer", Laboratoriet for Bygningsmaterialer, Danmarks Tekniske Højskole, 1990.
- /29/ Bache, H.H.: "Flydeopførsel i beton ved betonfremstilling", BetonTeknik 3/14/1987, Aalborg Portland.
- /30/ Brophy, J.H., Rose, R.M. & Wulff, J.: "The Structure and Properties of Materials Volume II Thermodynamics of Structure", John Wiley & Sons, Inc., New York - London - Sydney, 1964.
- /31/ Fagerlund, G.: "Determination of poresize distribution from freezing-point depression", Matériaux et Constructions, vol. 6, nr. 33, 1973.

- /32/ Villadsen, J.: "Porestructure in Cement Based Materials", Erhvervsforskerprojekt, Teknisk Rapport 277/1992, Laboratoriet for Bygningsmaterialer, Danmarks Tekniske Højskole, CBL-rapport nr. 51, 1992.
- /33/ Bager, D.H.: "Ice Formation in Hardened Cement Pasta", Teknisk Rapport 141/84, Laboratoriet for Bygningsmaterialer, Danmarks Tekniske Højskole, 1984.
- /34/ Baron, J. & Buil, M.: "Remarques a propos de l'article "Mechanical features of chemical shrinkage of cement paste", Cement & Concrete Research, 9, 1979.
- /35/ Powers, T.C.: "Mechanisms of shrinkage and reversible creep of hardened cement paste", Conference on the structure of concrete, London, p. 319-344, 1965.
- /36/ Jensen, A.H., Winge, U. & Broberg, O.: "Miljø- og arbejdsmiljøvurdering af materialer", Miljøprojekt nr. 204, Miljøministeriet, Miljøstyrelsen, 1992.
- /37/ Damsgaard, J.A., Nybroe, S.J.H., Nørgaard, P. & Johansen, T.L.: "CRC Beton - substitution af stål med CRC-Beton", P-2 Projekt, TekNat-Basis, Aalborg Universitetscenter, 1993.
- /38/ "Miljöbalans - Betongens positiva och negativa miljöeffekter", Cementa AB - Brochure, Danderyd, Sverige.
- /39/ "Teknisk Ståbi", 15. udg., Teknisk Forlag A/S, Danmark, 1986.
- /40/ Fördös, Z.: "Polymerization of Silica", The role of Hungarians in the scientific and technological progress of the world, Budapest, 4.-9. aug. 1986.
- /41/ Birchall, J.D.: "Cement in the context of new materials for an energy-expensive future", Technology in the 1990s: Developments in Hydraulic Cements. Proceedings of A Royal Society Discussion Meeting, London, Feb. 16-17, 1983, p. 31/39.
- /42/ Rasmussen, O.V.: "Kemiske og fysiske tabeller", Gyldendal, København, 1968.
- /43/ Bolinder, E. & Magnusson, E.: "Silikose - LO informerer 4", serien LO informerer, Landsorganisationen i Sverige 1968, Dansk udgave, Forlaget Fremad A/S 1973.
- /44/ Hagemann, E. & Nielsen, A.: "Metallære for Bygningsingeniører", Polyteknisk Forlag, 4. udgave, 1985.
- /45/ Mattsson, E.: "Elektrokemi och korrosionslära - en grundläggande orientering", Bulletin nr. 56, Korrosionsinstitutet Stockholm, 1985.
- /46/ Sørensen, B.: "Statusrapport Nye Bindemidler", Korrosionscentralen, ATV, 1990.10.25.
- /47/ Kofoed, B.: "Statusrapport Nye Bindemidler", FORCE Institutterne, Korrosions-

afdelingen, 3.12.93.

- /48/ Lovtidende A, 1993, Hæfte 153, "Bekendtgørelse om klassificering, emballering, mærkning, salg og opbevaring af kemiske stoffer og produkter", Miljøministeriet, 15. oktober 1993.
- /49/ Krøyt, H.R.(ed.): Colloid Science Vol. I, Overbeck, H.Th.G.: "The Interaction between colloidal Particles", p. 245-277, Elsevier Publishing Company, Amsterdam - Houston - New York - London, 1952.

Appendices.

Indhold.

	side
Endelig uddannelsesplan	298
Svind forårsaget af kapillarkræfter	313
Beregning af energiforbrug til indvinding og oparbejdning af tilslag	315
Relation mellem frysepunktsændring og poreradius, der inkluderer enthalpiens temperaturafhængighed, for vand i bulk system og vand i fine porer.	317
Beregning af hydratiseringsmængde ved h.h.v. maksimal cementreaktion og ved maksimal cement- og mikrosilikareaktion	319
Beregning af temperaturbetingede deformationer i mørtler	323

Endelig uddannelsesplan.

Indenfor det første halve år af et erhvervsforskerprojekt skal en endelig uddannelsesplan udformes og godkendes af ATV. I det følgende bringes den endelige uddannelsesplan for erhvervsforskerprojektet i sin fulde ordlyd.

TEK/CBL

ADH/EMP/P7198

27.11.1991

AALBORG PORTLAND



ENDELIG UDDANNELSESPLAN FOR ERHVERVSFORSKERUDDANNELSE EF 388.

1. Kandidatens titel og navn:

Civilingeniør Annegrete Dalsgaard Holland

2. Uddannelsesnr. og kortnavn:

Erhvervsforskeruddannelse nr. 388, EF 388.
Struktur.

3. Projekt titel:

Struktur i nye bindemidler

4. Uddannelsesperiode:

1/6 1991 - 1/6 1994, heri indregnet barselsperiode på ca. 1/2 år.

5. Erhvervsvirksomhed:

Aalborg Portland A/S
Cement- og Betonlaboratoriet (CBL)
Rørdalsvej 44, Postbox 165
9100 Aalborg

6. Videnskabelig institution:

Aalborg Universitetscenter
Institut for Bygningsteknik
Sohngårdsholmsvej 57
9000 Aalborg

7. Uddannelsens ledergruppe:

Fra erhvervsvirksomhed:
Laboratoriechef, civilingeniør P. Nepper-Christensen
Civilingeniør H. H. Bache

Fra videnskabelig institution:
Professor Will Hansen

8. Projektets baggrund:

Betons egenskaber er i væsentlig grad bestemt af egenskaber af bindemidlet, der sammenlimer sand- og stenpartiklerne: cement-pastaen.

Normal cementpasta er kun moderat tæt og med en ikke ekstrem fin mikrostruktur.

Konventionel beton har trods mange gode egenskaber sine begrænsninger hidrørende fra pastaens porøsitet og øvrige strukturkarakteristika og fra det forhold, at cementens hydratiseringsprodukter er hygroskopiske. Det medfører, at beton normalt ikke uden særlige forholdsregler - luftindblanding - er frostsikker, og udviser fugtbetingede bevægelser (svind), der ofte resulterer i revnedannelser og ødelæggelser.

Med start i 1978 udviklede Aalborg Portland A/S et nyt materialekoncept, Densit®-familien, der bygger på bindemidler, hvor cementpartikler er pakket ekstremt tæt, og hvor yderligere omkring 20-30% 0,1-0,2 µm ultrafine partikler er anbragt mellem de tæt pakkede cementpartikler.

Med dette koncept opnåes fremragende materialer, f.eks. "beton" der er absolut frostsikker og udviser trykstyrke fra 120-150 MPa - og op til 260 MPa med særlig stærkt tilslag - mod 60-80 MPa for konventionel højstyrkebeton.

Hermed løftedes betons kvalitet op til et nyt niveau, men Densit®-materialerne har stadig svagheder, idet de f.eks. på grund af de høje cementindhold svinder ligesom konventionel beton med deraf følgende risiko for udvikling af skader og revner.

Indenfor de sidste tre år har Aalborg Portland A/S udviklet helt nye betonmaterialer med ekstremt lave cementindhold, der adskiller sig fundamentalt fra såvel normal beton som Densit®. De nye betoner bygger på bindemidler med en ultrafin, tæt, stærk basisstruktur af tæt arrangerede ultrafine partikler sammenlignede af limstof fra diskrete cementpartikler. Basisstrukturen, der i sig selv ville være meget skør, er bibragt stivhed og sejhed ved at indbygge den i et skelet af fine partikler af cementfinhed arrangeret i tæt pakning.

Materialekonceptet er meget bredt, bl.a. fordi man har fået en hel ny frihedsgrad til design af "mikroegenskaber", dermed at de fine partikler ikke er cement, men kan vælges til at skabe specifikke egenskaber.

Således har Aalborg Portland A/S demonstreret og patentanmeldt interessante materialer med bindemidler, der udviser meget høj slidstyrke samt magnetiske bindemidler, der indgår i en nyudvikling af betonbaserede elektriske og magnetiske maskiner.

Flagskibet i Aalborg Portland A/S's udvikling er imidlertid mere konventionelle materialer, der skal konkurrere med konventionelle materialer stort set på alle de områder, hvor man i dag anvender beton. Sådanne "nye betoner" vil typisk baseres på kendte komponenter, f.eks. med bindemidler opbygget af Portland cement, mikrosilica (ultrafine partikler) og flyveaske (fine partikler), men sammensat meget anderledes, arrangeret langt tættere og typisk med kun 10-20% af den cementmængde, der normalt anvendes.

For at opnå en tæt og homogen struktur af partiklerne, er det nødvendigt at overvinde overfladekræfterne mellem partiklerne, som låser disse sammen til en åben struktur. Kun når overfladekræfterne er effektivt overvundet, er det muligt at udnytte de geometriske aspekter (fine og ultrafine partikler) til at opnå den bedre pakning af partiklerne.

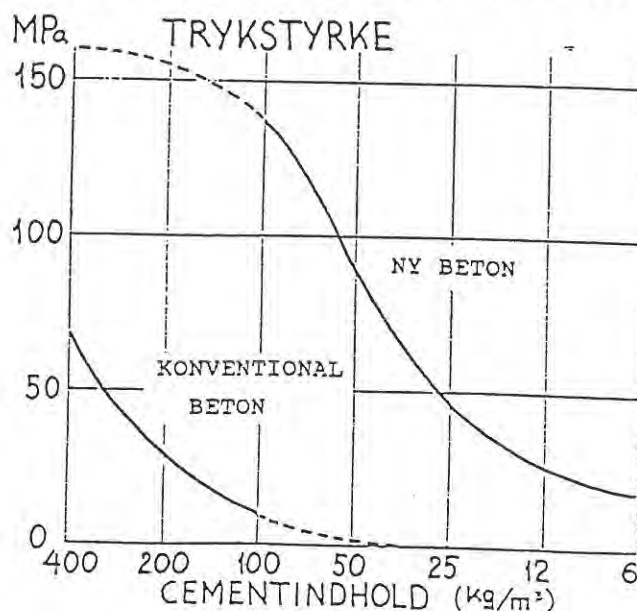
Overfladekræfterne elimineres med dispergeringsmidler, der er effektive for fin-ultrafin-partikelsystemer i vand sammen med cement.

I forbindelse med vand danner dispergeringsmidlet en fysisk blokade af ioner mellem de enkelte partikler, som derved hindres i at låse sig sammen. Samtidig bevirker ionerne en elektrisk frastødning, der yderligere vanskeliggør en fastlåsning af partiklerne. Partikelsystemet bliver bevægeligt, og det er muligt at pakke partiklerne bedre.

Herved bliver væskebehovet for at opnå en netop væskemættet blanding mindre, idet andelen af hulrum mellem partikler er reduceret. F.eks. er pakningstætheden (volumenandelen af faststof-partikler) i frisk pasta-materiale efter nyt koncept ca. 0,65-0,75 mod 0,30-0,50 i en konventionel cementpasta. (Med væske menes blandevand samt dispergeringsmiddel opløst heri).

Ved hårdning af cementpasta bliver en del af disse hulrum udfyldt af hydratiseringsprodukter, og resten af hulrummene bliver til luftporer. Således mindskes porøsiteten ved at øge pakningstætheden i pastaen.

Forsøg har demonstreret meget lovende egenskaber hos de nye betoner med meget lavt cementindhold. Således ligger materialerne på et langt højere styrkeniveau end konventionel beton (se fig. 1). De har meget lavere svind og lavere varmeudvikling og udviser væsentlig bedre holdbarhed end konventionel beton (m.h.t. styrker og holdbarhed refereres til materialerne med 15-20% cement).



Figur 1. Trykstyrke af "NY BETON" og konventionel beton som funktion af cementindholdet.

Det nye materialekoncept indeholder imidlertid også interessante materialer med ned til kun 2-3% cement. Disse materialer har forbløffende høje styrker, men vil ikke uden videre kunne anvendes, hvor der stilles store krav til holdbarhed.

Egenskaber, som tæthed overfor stoftransport - væske, ioner, m.m.- og frostbestandighed, er bestemt af ultrafin-strukturerne af de dannede hydratiseringsprodukter og af større hulrum, der er dårligere udfyldt med hydratiseringsprodukter.

I lav-cement-pastaerne med ultrafine partikler sikrer vi os mod større ikke-udfyldte hulrum. Cementpartiklerne sikrer dannelse af hydratiseringsprodukter.

Med ekstremt lave cementindhold er der ikke så stor mængde hydratiseringsprodukter på grund af den lille cementmængde, og hydratiseringsprodukterne har svært ved at transporteres ud og fordeles jævnt mellem de ultrafine partikler på grund af stor afstand mellem cementpartiklerne (forudsat at cementen har samme finhed).

Der er således tale om kompromiser mellem god partikelgeometri af hensyn til pakning af partiklerne, og god partikelsammensætning af hensyn til hydratiseringsforløb og "sammenlimning" af materialet.

Materialefremstillingen er på visse områder anderledes end for konventionel beton (bl.a. mere effektiv dispergering og blanding, og mere selektiv materialeudvælgelse), men er principielt simpel. Således er blanding og udstøbning som for konventionel beton, idet vi også her spænder fra letflydende selvnivellerende materialer til stive materialer f.eks. til betonvarer.

Erhvervsforskerarbejdet er tænkt som en vigtig del i dette samarbejde. Det er tænkt koncentreret om "Ny Beton" (altså ikke om Aalborg Portland A/S's mere avancerede specialprodukter), og målsætningen er koncentreret om at tilvejebringe og publicere ny viden om de nye materialer, hvilket er betingelsen for succes.

Der foreligger teoretiske principper bag designet af materialekonceptet, men det er ikke undersøgt, i hvilken grad de fremstillede strukturer er som dem, der tilstræbes. Materialernes følsomhed overfor diverse afvigelser i sammensætning og fremstilling er ligeledes ukendt. Kendskab til strukturerne i de nye materialer vil være et nyttigt redskab for den videre materialeudvikling.

9. Projektets formål:

a. Videnskabeligt:

At blive i stand til at karakterisere de nye bindemidlers struktur og strukturdannelse og relatere disse til egenskaber og fremstillingsprocesser.

b. Udviklingsmæssigt:

At give et forbedret værktøj til design af de nye betoner, både m.h.t. materialekomponenter og fremstillingsprocesser.

c. Anvendelsesmæssigt:

At øge kendskabet til og fremme praktisk anvendelse af de nye betoner.

10. Projektindhold:

Der foreligger klare teoretiske principper bag designet af materialekonceptet.

Vi ved ikke, i hvilken grad de fremstillede strukturer rent faktisk er, som dem vi tilstræber.

Vi kender heller ikke materialernes følsomhed overfor diverse afvigelser i sammensætning og fremstilling.

Med baggrund heri påtænkes erhvervsforskerprojektet koncentreret om at søge at besvare disse spørgsmål ved at undersøge de nye materialers struktur, inclusive opbygningen under hydratiseringen.

De nye aspekter ved projektet er, at uddybe kendskabet til a) de nye bindemidlers hydratiseringskinetik og struktur, b) de nye betoners egenskaber, specielt med hensyn til svind, styrke og holdbarhed, og c) design-værktøjet med hensyn til sammensætning og fremstilling.

I strukturundersøgelserne sigter vi mod dels at undersøge porestrukturen, dels at studere de særlige styrkegivende kontaktzoner mellem de ultrafine partikler. Med hensyn til sidstnævnte forhold ligger der store tekniske vanskeligheder, idet kontaktzonerne mellem de ultrafine partikler er ekstremt små, typisk af størrelsesordenen 10-100 nanometer. Vanskeligheden forstørres af, at disse styrkegivende strukturer er godt "gemt" bag diverse større partikler.

Kontaktstrukturundersøgelser v.h.a. mekaniske målinger:

Da elastiske deformationer af partikelmaterialer i punktkontakt er bestemt af opførsel af materialet i kontaktområderne, vil målinger af materialestivheden omvendt give informationer om kontaktzonernes størrelse. På denne baggrund påtænkes målinger af bindemidlernes elasticitetsmodul, baserede på såvel statiske forsøg (dvs. langsom påførsel af belastningerne) samt dynamiske forsøg baserede på målinger af lydhastighed gennemført. Der påtænkes også udført diverse styrkemålinger, idet styrke og brudenergi også afspejler forholdene i kontaktzonerne.

Porestrukturundersøgelser:

I hærtnet beton er der et meget bredt spektrum af porer, som i diameter spænder fra ca. 0,5 mm (500 μm) ned til atomar størrelse. Praktisk opdeles porerne i de større kapillarporer og mikroporer, der er mindre end 0,0030 μm , og kapillarporer er den resterende del.

I dette projekt er det af betydning, at kunne undersøge porestrukturen mellem de tæt pakkede ultrafine partikler forud for den kemiske strukturdannelse og hele udviklingen i porestruktur under

hydratiseringen. Denne information vil fortælle os om udfyldningen af hulrummene under hydratiseringen. Dette er af stor betydning, da inhomogeniteter i bindemidlerne p.g.a. manglende udfyldning med reaktionsprodukter vil kunne give frost-tø problemer.

Kviksølvsporøsimitri skal i denne forbindelse anvendes til at bestemme mængde af porer som funktion af deres størrelse for porer i området mellem ca. 200 μm i diameter ned til 0,01 μm .

Mikroporerne og de fine kapillarporer mindre end 0,03 μm vil blive undersøgt ved hjælp af gas-adsorption. Både vanddamp- og nitrogen-sorptionskurver vil blive målt på de forskellige bindemiddelsammensætninger, der tænkes anvendt i de nye betoner. Porestrukturen vil blive undersøgt ved forskellige hydratiseringsniveauer for at følge opbygningen af strukturen.

Sorptionsmålinger til bestemmelse af finstrukturen i bindemidlet vil blive komplementeret med lavtemperatur-mikrokalorimetri. Denne teknik er baseret på, at frysepunktet af vand i porøse materialer er lavere end for bulk vand, og frysepunktssænkningen er større jo finere poresystemet er. Ved forsøgene bestemmes mængde dannet is under nedkøling til -60°C . En fordel ved lavtemperatur-mikrokalorimetri er, at materialet kan undersøges i hygroskopisk uforstyrret tilstand i modsætning til gas-sorptionsmetoderne, der baseres på udtørrede prøver, hvor der under udtørringen sker strukturændringer.

Direkte observationer af mikrostrukturen vil blive foretaget v.h.a. scanning-elektron-mikroskopi (SEM) og lysmikroskopi. Ud over disse er det meningen, at foretage strukturundersøgelse på endnu finere niveau ved hjælp af transmissions-elektron-mikroskopi (TEM), og på atomart niveau ved NMR (Nuklear Magnetic Resonance).

Porestrukturundersøgelserne vil blive foretaget på pastaprøver, mens der til analyse af diverse egenskaber [styrke, holdbarhed (frost), permeabilitet] hovedsagelig vil blive anvendt mørtler eller betoner.

Der udstøbes forsøgsserier, hvor såvel struktur som egenskaber analyseres. Med hensyn til struktur undersøges følgende parametre:

- poremængde
- porestørrelse
- kontaktzoner
- hydratiseringsprodukter
- hydratiseringsudvikling

Egenskaberne, som ønskes undersøgt, er:

- styrke
- holdbarhed (frost)
- svind (udtørringssvind)
- evt. permeabilitet

Indenfor hver forsøgsserie varieres forskellige materiale- og miljøparametre systematisk, således at et spektrum fra gode til dårlige materialer analyseres med henblik på struktur og egenskaber samt relationer mellem disse.

Parametrene, der varierer i de enkelte forsøgsserier, er:

Materialeparametre:

1. Dispergeringsgrad:

- Mængden af dispergeringsmiddel varierer.

2. Partikelsammensætning:

- Mængden af ultrafine partikler varierer.
- Mængden af cement i finpartikeldelen varierer.
- Sammensætningen af finpartikeldelen varierer, f.eks. erstattes flyveaske med fint formålet kvartssand.
- Evt. varierer arten af ultrafine partikler.

3. Cementens finhed:

- Cementen formales til forskellige finheder.

Miljøparametre:

4. Hærdetemperatur:

- De fleste prøver hærdes ved 20°C; udvalgte prøver analyseres med henblik på struktur efter hærdning ved højere temperatur, (45°C, 80°C).

5. Alder:

- De fleste prøver hærdes i min. 2 måneder. For udvalgte prøver analyseres deres hydratiseringsforløb ved at udtage prøver til forskellige hærdetider.

6. Fugthistorie:

- For en forsøgsserie analyseres fugthistoriens indflydelse på struktur og egenskaber. Forskellige fugthistorier analyseres:
 - Jomfruelig (= ikke tidligere udtørret)
 - Udtørret/genmættet - frysetørring
 - Udtørret/genmættet - alkohol-substitution
 - Udtørret/genmættet - 92°C / 11% RF
 - Udtørret/genmættet - 50°C / 11% RF
 - Udtørret/genmættet - vacuumtørring

7. Frostpåvirkning:

- Udvalgte prøver analyseres for påvirkning efter gentagne frostpåvirkninger. (For pastaprøver: Gentagne kørsler i lavtemperatur-mikrokalorimeter; for betonprøver: Frostforsøg med gentagne frost-tø cykler i fryseskab).

Således vil én forsøgsserie f.eks. have en fast partikelsammensætning af cement, flyveaske og mikrosilica, mens dispergeringsindholdet varierer. En anden forsøgsserie har et fastholdt indhold af dispergeringsmiddel (veldispergerede blandinger), mens indholdet af ultrafine partikler varierer i blandingerne, og så fremdeles.

De til forsøgene anvendte materialer er:

Cement:

Hvid, alm. formalet
Hvid, fint formalet
Evt. special-cement

Mineralske tilsætningsstoffer:

Flyveaske
Mikrosilica

Tilslagsmaterialer til mørtler/betoner:

CBL-sand, 0- $\frac{1}{2}$ mm, $\frac{1}{2}$ -1 mm, 1-4 mm
Alm. stentilslag (granit)
Bauxit stentilslag
Hyperit stentilslag

Tilsætningsstoffer:

Dispergeringsmiddel af typen naphtalen sulfonater - formaldehyd-kondensater.

11. Projektfaser samt tidsplan for disse:

Projektet tænkes inddelt i fire faser, som foregår under vejledning af begge parter og i store træk ligeligt fordel på virksomheden og instituttet.

Fase 1: (varighed ca. 3 måneder).

I denne indledende del af projektet vil den studerende blive fortroliggjort med de grundlæggende principper for det nye materialekoncept, fremstillingssiden og de metodikker, der tænkes anvendt til struktur- og stivhedsundersøgelser. Således vil der i denne fase indgå teoretisk og praktisk kendskab til forskellige bindemidlers sammensætning, opførsel i frisk tilstand samt fremstilling.

Fase 2: (varighed ca. 5 måneder).

I denne fase analyseres bindemidler, hvor forskellige materialeparametre varieres systematisk. Disse parametre er indholdet af dispergeringsmiddel, indhold af ultrafine partikler og sammensætningen af finpartikeldelen (cement og flyveaske). Bindemidlernes struktur, hydratiseringskinetik, styrke og stivhed, udvikling og start-cementpartikelfordeling analyseres. Dette foregår bl.a. ved hjælp af lavtemperatur-mikrokalorimetri, SEM, vand-adsorption, lysmikroskopi, differentiell-termisk-analyse, hvor varmeafgivelse/optagelse registreres under opvarmning af prøven, og hermed indikerer kemiske processer, mængde bundet vand i pastaen m.m., samt måling af dynamisk E-modul og trykstyrke for betoner.

Fase 3: (varighed ca. 15 måneder).

I denne periode varieres miljøparametre systematisk for bindemidlerne, og ligeledes fastlægges bindemidlernes struktur, hydratiseringskinetik, styrke og stivhed, udvikling og start-cementpartikelfordeling. Metoderne til disse analyser vil ligeledes bestå af bl.a. lavtemperatur-mikrokalorimetri, sorptions-analyser, optiske metoder samt diverse mekaniske målinger. Udvalgte områder gøres til genstand for nøjere og yderligere systematiske undersøgelser til fastlæggelse af materialets struktur og egenskaber. Der foretages således komplementerende undersøgelser af de tidligere undersøgte bindemidler med mere avancerede metoder, herunder f.eks. transmissions-elektron-mikroskopi, TEM. Ligeledes skal anvendes kviksløvsprøsimetri.

Fase 4: (varighed ca. 7 måneder).

Erhvervsforsker-projektet sammenfattes, og den endelige afhandling udarbejdes. Publikationer i internationale fagtidsskrifter planlægges. Løbende under projektet bearbejdes forsøgsresultater samt teoriafsnit og metodebeskrivelser udføres, ligesom der hvert kvartal udarbejdes statusrapporter.

12. Erhvervsmæssige aspekter for virksomheden:

Materialer efter det nye koncept vil give nye anvendelsesmuligheder. F.eks. med henblik på specielle egenskaber "styret af" de fine partikler i bindemidlet. Ligeledes vil det være muligt at udforme konstruktioner mere slanke på grund af de højere styrker, eller for dragere med en mindre godstykkelse, men bevaret udseende, hvilket vil reducere materialeforbruget. Mindre permeabilitet eller større frostbestandighed vil ligeledes give materialet flere anvendelsesmuligheder.

I forbindelse med en markedsføring af de nye betoner og deres anvendelsesmuligheder, vil et grundigt kendskab til struktur og egenskaber i de forskellige nye materialer, såvel gode som dårlige, være nødvendig. Herved kan forbrugere gøres klart, hvorledes materialet anvendes korrekt og nok så væsentligt fremstilles korrekt, samt få kendskab til materialernes følsomhed overfor afvigelser herfra.

13. Kurser, konferencer og studierejser:KURSER:Introduktion til Ledelse (Kjaer & Kjerulf A/S)

18/11-22/11 1991

Skjoldenæsholm Gods, Jystrup

Kursusafgift (uden overnatning)

Udgifter til rejse

Ialt

kr. 12.500,-

- 2.000,-

kr. 14.500,-

Statistik, videregående (DIEU)

21/9-23/9 1992	
Kursusafgift (uden overnatning)	kr. 7.250,-
Udgifter til rejse og ophold	- 2.800,-
Ialt	kr. 10.050,-

Statistisk forsøgsplanlægning, grundlæggende (DIEU)

Forår 1993	
Kursusafgift (uden overnatning)	kr. 13.900,-
Udgifter til rejse og ophold	- 2.800,-
Ialt	kr. 16.700,-

KONFERENCER:

The Sixth International Conference on Composite Structures
(ICCS/6)

9/9-11/9 1991	
Paisley, Scotland	
(rejse, ophold, deltagerafgift)	kr. 10.000,-

RILEM Interfaces in Cementitious Composites

21/10-23/10 1992	
Toulouse, Frankrig	
(rejse, ophold, deltagerafgift)	kr. 12.000,-

Materials Research Society

November/december 1993 (afholdes årligt)	
Boston, USA	
(rejse, ophold, deltagerafgift)	kr. 14.000,-
Samlede kursusudgifter for projektet	kr. 77.250,-

14. Delrapporter:

Der udarbejdes kvartalsrapporter, der redegør for kvartalets aktiviteter og resultater, samt for eventuelle beslutninger, der er truffet i samarbejde mellem kandidaten og ledergruppen i forbindelse hermed.

OVERSIGTS - TIDSPLAN

	1991				1992				1993				1994			
	1/6	1/9	1/12		1/3	1/6	1/9	1/12	1/3	1/6	1/9	1/12	1/3	1/6	1/9	1/12
Introduktion, teori og metoder																
Analyser, varierende disper- geringsgrad og sammensætning																
Analyser, varierende miljø, dybdegående analyser																
Kurser																
Kongresser																
Slutrapport																
Kvartalsrapport																

15. Litteraturstudium:

J. F. Young, "Physical Mechanisms and their Mathematical Descriptions", in Mathematical Modeling of Creep and Shrinkage of Concrete (Ed. Z. P. Bazant), USA, 1988, pp. 63-99.

W. Hansen, "Drying Shrinkage Mechanisms in Portland Cement Paste", in Journal of the American Ceramic Society, vol. 70, No. 5, May 1987, pp. 323-328.

J. F. Young, "Hydration of Portland Cement", in Journal of Materials Education, Instructional Modules in Cement Science (Ed. Della M. Roy), pp. 1-25.

H. F. W. Taylor, "Portland Cement: Hydration Products", in Journal of Materials Education, Instructional Modules in Cement Science (Ed. Della M. Roy), pp. 25-47.

RILEM Report, "Fracture Mechanics of Concrete Structures, from Theory to Applications", (Ed. L. Elfgren), RILEM, 1989, (ca. 400 sider).

H. H. Bache, "The New Strong Cements: Their use in Structures", Physics in Technology, 19(1988):2, pp. 43-50, (CBL Reprint no. 16).

H. H. Bache, "Densified Cement/Ultra-Fine Particle Based Materials", Paper presented at the Second International Conference on Superplasticizers in Concrete, Ottawa, Canada, June 10-12 1981, (CBL Rapport nr. 40), (35 sider).

Randall M. German, "Particle Packing Characteristics", New York, 1989, (ca. 400 sider).

"Portlandcementer", BetonTeknik 1/01/1983, rev. 1990, CtO, Aalborg Portland, (19 sider).

H. H. Bache, "Brudmekanik", BetonTeknik 3/12/1984, CtO, Aalborg Portland, (14 sider).

H. H. Bache, "Flydeopførsel i beton ved betonfremstilling", BetonTeknik 3/14/1987, CtO, Aalborg Portland, (14 sider).

H. H. Bache, "Stabilitet af frisk komprimeret beton", BetonTeknik 3/08/1978, CtO, Aalborg Portland, (11 sider).

Carl le Sage de Fontenay, "Isdannelse i Hærdnet Cementpasta", licentiatafhandling, Teknisk Rapport 101/82, Laboratoriet for Bygningsmaterialer, Danmarks Tekniske Højskole, 1982, (126 sider).

D. Bager, "Hardened Cement Paste and Concrete as a Living Material from the Point of View of Pore Structure", Material Science and Restoration, International Colloquium, September 6-8 1983.

A. Hillerborg, "Materialbrott", University of Lund, Division of Building Materials, Report TVBM-3004, 1977.

A. Hillerborg, "A Model for Fracture Analysis", University of Lund, Division of Building Materials, Report TVBM-3005, 1978.

Matz Modéer, "A Fracture Mechanics Approach to Failure Analyses of Concrete Materials", University of Lund, Division of Building Materials, Report TVBM-1001, 1979, (102 sider).

"Fracture Mechanics of Concrete", (Ed. Folker H. Wittmann), Developments of Civil Engineering, vol. 7, 1983.

Will Hansen and Jamal Almudaiheem, "Pore Structure of Hydrated Cement Measured By Nitrogen Sorption and Mercury Intrusion Porosimetry", in Materials Research Society, vol. 85, 1987, pp. 105-114.

Will Hansen and Yahia Abdel-Jawad, "Pore Structure of Hydrated Cement Determined By Mercury Intrusion Porosimetry and Nitrogen Sorption Techniques", in Materials Research Society, vol. 137, 1989, pp. 105-118.

16. Underskrifter:

Den endelige uddannelsesplan er udarbejdet af - og underskrives af
- foran anførte ledergruppe og kandidat.

Aalborg den 28. nov 81

AALBORG PORTLAND A/S
Cement- og Betonlaboratoriet

P. Nepper-Christensen

P. Nepper-Christensen
Laboratoriechef, civilingeniør

Aalborg den 28. nov. 81

AALBORG UNIVERSITETSCENTER
Institut for Bygningsteknik,

Will Hansen

Will Hansen
Professor

Aalborg den 28/11-81

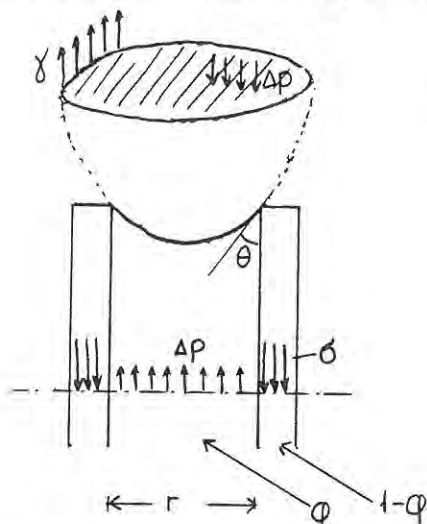
KANDIDAT

Annegrete Dalsgaard Holland

Annegrete Dalsgaard Holland
Civilingeniør

Svind forårsaget af kapillarkræfter.

Éndimensionalt svind i et kapillarrør betragtes i det følgende, se figur A.1.



Figur A.1. Éndimensionalt svind i et kapillarrør med radius r betragtes. Porøsiteten er φ .

Da følgende ligning gælder,

$$\Delta p \cdot A_{\text{væske}} = -\sigma \cdot A_{\text{faststof}},$$

kan spændingen i faststoffet beregnes (trykspænding):

$$\sigma = -\Delta p \cdot \frac{A_{\text{væske}}}{A_{\text{faststof}}} = -\Delta p \cdot \frac{\varphi}{1-\varphi}, \quad \varphi = \text{porøsitet af materialet}$$

⇓

$$\sigma = \frac{2\gamma_{\text{lg}}}{r} \cdot \frac{\varphi}{1-\varphi} \cos\theta, \quad \text{idet } \Delta p = -\frac{2\gamma_{\text{lg}}}{r} \cos\theta \text{ ved ligevægt.}$$

Tøjningen i faststofmaterialet er:

$$\varepsilon_s = -\frac{\sigma}{E_s} = \frac{\Delta p}{E_s} \cdot \frac{\varphi}{1-\varphi}$$

⇓

$$\varepsilon_s = -\frac{2\gamma_{\text{lg}}}{r \cdot E_s} \cdot \frac{\varphi}{1-\varphi} \cos\theta$$

Udtrykt som en funktion af RF ved anvendelse af Kelvin's ligning (se kapitel 4) fås følgende relation mellem svind og relativ fugtighed:

$$\varepsilon_s(\text{RF}) = \frac{1}{E_s} \cdot \frac{\varphi}{1-\varphi} \cdot \frac{\rho R_{\text{gas}} T}{M} \cdot \ln(\text{RF})$$

Det kan ses, at porestørrelse og porøsitet har en stor indflydelse på svindmekanismen. Jo mindre porerne er, jo større potentiale er der for opbygning af trækspændinger i væsken, der modsvares af trykspændinger i faststoffet. Jo større porøsiteten i materialet er, jo mindre faststof er der til at optage trykspændingerne, og derved øges svindet ved en øget porøsitet i forhold til et system med tilsvarende porestørrelser og mindre porøsitet.

Beregning af energiforbrug til indvinding og oparbejdning af tilslag.

I det følgende er for motorgasolie benyttet brændværdien $40 \text{ MJ/kg} \approx 40 \text{ MJ/l}$, ifølge "Teknisk Ståbi" /39/, hvilket svarer til $40 \text{ MJ/l} \cdot 0,278 \text{ kWh/MJ} = 11,1 \text{ kWh/l}$.

Indvinding af tilslag:

(omfatter olieforbrug til skibe)

Sten: ca. $5,65 \text{ l}$ olie pr. m^3 løst pakkede sten ($\rho = 1500 \text{ kg/m}^3$), hvilket svarer til $9,98 \text{ l}$ olie pr. m^3 sten (faststofsdensitet $\rho = 2650 \text{ kg/m}^3$) = 399 MJ pr. m^3 sten.

Sand: ca. $3,54 \text{ l}$ olie pr. m^3 løst pakket sand ($\rho = 1500 \text{ kg/m}^3$), hvilket svarer til $6,25 \text{ l}$ olie pr. m^3 sand (faststofsdensitet $\rho = 2650 \text{ kg/m}^3$) = 250 MJ pr. m^3 sand.

Oparbejdning af tilslag:

(omfatter olie + el + diverse, som anslås til 10 % af olie + el)

Overslagsmæssigt tilskrives sand 20 % af energiforbruget ved oparbejdning og sten tilskrives de resterende 80 %.

Til oparbejdning af 145300 m^3 sten ($\rho = 1500 \text{ kg/m}^3$) og 66700 m^3 sand ($\rho = 1500 \text{ kg/m}^3$) er forbrugt 76000 l olie og for $353000,- \text{ dkr. el}$.

I den forløbne periode har elprisen varieret mellem $0,25 \text{ dkr.}$ og $0,80 \text{ dkr. pr. kWh}$. Som en tilnærmelse anvendes elprisen $0,50 \text{ dkr. pr. kWh}$ i beregningerne. Der er således forbrugt 706000 kWh .

Det svarer til, at der for hver af fraktionerne er forbrugt:

Sten: $0,47 \text{ l/m}^3$ olie pr. m^3 løst pakkede sten ($\rho = 1500 \text{ kg/m}^3$), hvilket svarer til $0,83 \text{ l}$ olie pr. m^3 sten (faststofsdensitet $\rho = 2650 \text{ kg/m}^3$) = 33 MJ/m^3 sten og

$4,36 \text{ kWh/m}^3$ pr. m^3 løst pakkede sten ($\rho = 1500 \text{ kg/m}^3$), hvilket svarer til $7,70 \text{ kWh}$ pr. m^3 sten (faststofsdensitet $\rho = 2650 \text{ kg/m}^3$) = 28 MJ/m^3 sten.

Diverse energiforbrug antages at være 10 % af $(33 + 28) \text{ MJ/m}^3 = \underline{6 \text{ MJ/m}^3}$.

Sand: $0,12 \text{ l/m}^3$ olie pr. m^3 løst pakket sand ($\rho = 1500 \text{ kg/m}^3$), hvilket svarer til $0,21 \text{ l}$ olie pr. m^3 sand (faststofsdensitet $\rho = 2650 \text{ kg/m}^3$) = 8 MJ/m^3 sand og

$1,09 \text{ kWh/m}^3$ pr. m^3 løst pakket sand ($\rho = 1500 \text{ kg/m}^3$), hvilket svarer til $1,93 \text{ kWh}$ pr. m^3 sand (faststofsdensitet $\rho = 2650 \text{ kg/m}^3$) = 7 MJ/m^3 sand.

Diverse energiforbrug antages at være 10 % af $(8 + 7) \text{ MJ/m}^3 = \underline{2 \text{ MJ/m}^3}$.

Ved anvendelse af omdannelsesvirkningsgrad $\mu = 0,8$ og $\mu = 0,3$ for h.h.v. olie og elektricitet (jvnf. Jensen, A.H. m.fl., /39/) findes de samlede energiforbrug ved ind-

vinding og oparbejdning af sten og sand (pr. m³ faststof):

Sten: $399/0,8 \text{ MJ/m}^3 + 33/0,8 \text{ MJ/m}^3 + 28/0,3 \text{ MJ/m}^3 + 6/0,3 \text{ MJ/m}^3 = \underline{653 \text{ MJ/m}^3}$
sten ($\rho = 2650 \text{ kg/m}^3$)

Sand: $250/0,8 \text{ MJ/m}^3 + 8/0,8 \text{ MJ/m}^3 + 7/0,3 \text{ MJ/m}^3 + 2/0,3 \text{ MJ/m}^3 = \underline{353 \text{ MJ/m}^3}$
sand ($\rho = 2650 \text{ kg/m}^3$)

Relation mellem frysepunktsændring og poreradius, der inkluderer enthalpiens temperaturafhængighed, for vand i bulk system og vand i fine porer.

I det følgende er enthalpiens temperaturafhængighed medregnet i relationerne mellem frysepunktsændring, ΔT , og poreradius, r . De betragtede systemer svarer til de i kapitel 4 behandlede systemer: Bulk system med samme tryk og trykændringer i både vand og is, system 1, som er et kapillarrør med en isfront og system 2, som er et kapillarrør med både en grænseflade mellem vand og is og mellem vand og vanddamp. I system 1 er betragtet to forskellige situationer: 1A: Øget tryk i isen, $dp_{is} = 2\gamma_{sl}/r$, og uændret tryk i vandet, $dp_{vand} = 0$ og 1B: Mindsket tryk i vandet, $dp_{vand} = -2\gamma_{sl}/r$, og uændret tryk i isen, $dp_{is} = 0$.

Vands smelteenthalpien er af Bager /33/ givet som følgende funktion af temperaturen:

$$\Delta H_f = 334 \cdot \text{J/g} + 2,22 \text{ J/g}\cdot\text{K} (T - 273 \text{ K})$$

De følgende relationer er benyttet ved optegning af sammenhæng mellem poreradius og frysepunktstemperatur i kapitel 4.

Bulk system:

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\frac{-(334 \cdot 10^3 \text{ J/kg} + 2,22 \cdot 10^3 \text{ J/kg}\cdot\text{K} \cdot \Delta T)}{273 \text{ K}}}{+0,09 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}}$$

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = -13,6 \text{ MPa/K} - 0,09 \text{ MPa/K}^2 \cdot \Delta T$$

Fine porer, vand/is-grænseflade:

Øget tryk i isen, $dp_{is} = 2\gamma_{sl}/r$, og uændret tryk i vandet, $dp_{vand} = 0$:

$$\Delta T = \frac{1,09 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}}{\frac{-(334 \cdot 10^3 \text{ J/kg} + 2,22 \cdot 10^3 \text{ J/kg}\cdot\text{K} \cdot \Delta T)}{273 \text{ K}}} \cdot \left(+ \frac{2 \cdot 0,022 \text{ N/m}}{r} \right)$$

$$\Delta T \cdot (334 \cdot 10^3 \text{ J/kg} + 2,22 \cdot 10^3 \text{ J/kg}\cdot\text{K} \cdot \Delta T) = -0,0131 \frac{\text{N}\cdot\text{m}^2\cdot\text{K}}{\text{kg}} \cdot \frac{1}{r}$$

Mindsket tryk i vandet, $dp_{vand} = -2\gamma_{sl}/r$, og uændret tryk i isen, $dp_{is} = 0$:

$$\Delta T = - \frac{1,0002 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}}{\frac{-(334 \cdot 10^3 \text{ J/kg} + 2,22 \cdot 10^3 \text{ J/kg}\cdot\text{K} \cdot \Delta T)}{273 \text{ K}}} \cdot \left(- \frac{2 \cdot 0,022 \text{ N/m}}{r} \right)$$

$$\Delta T \cdot (334 \cdot 10^3 \text{ J/kg} + 2,22 \cdot 10^3 \text{ J/kg} \cdot \text{K} \cdot \Delta T) = - 0,0120 \frac{\text{N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{K}}{\text{kg}} \cdot \frac{1}{r}$$

Fine porer, vand/is-grænseflade + vand/vanddamp-grænseflade:

Trykændring i vandet, $dp_{\text{vand}} = - 2\gamma_{\text{lg}}/r$ og trykændring i isen, $dp_{\text{is}} = - 2\gamma_{\text{lg}}/r + 2\gamma_{\text{sl}}/r$:

$$\Delta T = \frac{\frac{1}{r} \cdot [(-2 \cdot 0,074 \text{ N/m} + 2 \cdot 0,022 \text{ N/m}) \cdot 1,09 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg} + 2 \cdot 0,074 \text{ N/m} \cdot 1,0002 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}]}{\frac{-(334 \cdot 10^3 \text{ J/kg} + 2,22 \cdot 10^3 \text{ J/kg} \cdot \text{K} \cdot \Delta T)}{273 \text{ K}}}$$

$$\Delta T \cdot (334 \cdot 10^3 \text{ J/kg} + 2,22 \cdot 10^3 \text{ J/kg} \cdot \text{K} \cdot \Delta T) = - 0,0095 \frac{\text{N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{K}}{\text{kg}} \cdot \frac{1}{r}$$

Beregning af hydratiseringsmængde ved h.h.v. maksimal cementreaktion og ved maksimal cement- og mikrosilikareaktion.

I det følgende er hydratiseringsmængder i bindemidlerne beregnet h.h.v. under forudsætning af udelukkende maksimal cementreaktion og under forudsætning af maksimal cement- og mikrosilikareaktion.

Det er antaget, at hydratiseringen forløber efter følgende reaktioner, jvnf. Hansen /15/:

- 1) $2 \text{ C}_3\text{S} + 6 \text{ H} \rightarrow \text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3 + 3 \text{ CH}$ (C₃S-reaktion)
- 2) $2 \text{ C}_2\text{S} + 4 \text{ H} \rightarrow \text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3 + \text{CH}$ (C₂S-reaktion)
- 3) $2 \text{ S} + 3 \text{ CH} \rightarrow \text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ (Puzzolan-reaktion)

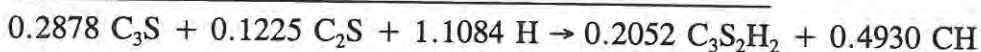
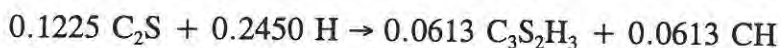
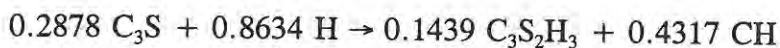
hvor følgende cementkemiske forkortelser er benyttet:

C: CaO, S: SiO₂, H: H₂O, A: Al₂O₃, F: Fe₂O₃.

Baseret på årsmiddeltal for 1991 for 48 produktions-middelpøver er sammensætningen af hvid portland cement:

Tricalciumsilikat,	C ₃ S:	65,7 vægt-%	(= 0,2878 mol/100 g cement)
Dicalciumsilikat,	C ₂ S:	21,1 vægt-%	(= 0,1225 mol/100 g cement)
Tricalciumaluminat,	C ₃ A:	4,12 vægt-%	
Tetracalciumaluminatferrit,	C ₄ AF:	0,97 vægt-%	
Fri kalk:		2,38 vægt-%	
Gennemsnits SO ₃ -indhold:		2,14 vægt-%	

Fuldstændig hydratisering af 100 g cement efter reaktionerne 1) og 2) er da:



I nedenstående skemaer er angivet mængder af cement, mikrosilika og vand i bindemidlerne, mængde af h.h.v. reageret cement og mikrosilika samt mængde af CH og C₃S₂H₃ dannet ved h.h.v. maksimal cementhydratisering og maksimal cement- og mikrosilikareaktion.

De to betragtede situationer giver yderpunkterne af mængde hydratiseringsprodukt efter fuldstændig reaktion iflg. de antagede reaktionsligninger i lukkede bindersystemer uden adgang af yderligere vand.

Ved beregningerne er vandforbruget til maksimal hydratisering antaget at være 0,4 g pr. g cement, idet der ud over vand til kemisk bundet vand endvidere bruges vand til gelvand.

Blan- ding	Cement- indhold	Mikrosilika- indhold	Vand- indhold	Vandforbrug til fuldst. hydr.	Maksimal hydratise- ringsgrad
	g/l	g/l	g/l	g/l	%
C 1,5	26	405	237	10.4	100
C 3	52	407	233	20.8	100
C 6	104	405	237	41.6	100
C 12,5	215	404	239	86.0	100
C 25	427	401	245	170.8	100
C 50	818	385	276	327.2	84
C 100	1568	368	307	627.2	49
MS 0	516	0	316	206.4	100
MS 5	529	78	263	211.6	100
MS 10	519	162	234	207.6	100
MS 20	459	324	240	183.6	100
MS 25	427	401	245	170.8	100
MS 30	400	483	243	160.0	100

Skema A.1. Cement-, mikrosilika- og vandindhold i forskellige bindemidler samt vandforbrug til fuldstændig hydratisering af cementen og maksimal opnåelig hydratiseringsgrad af cementen i bindemidlerne.

Blanding	CH dannet	MS, der kan reagere med CH	Mængde reageret MS af MS-indhold	CEMENT-REAKTION		MIKROSILIKA-REAKTION	
				$C_3S_2H_3$ dannet af C-reaktion	$C_3S_2H_3$ dannet af C-reaktion	$C_3S_2H_3$ dannet af MS-reaktion	$C_3S_2H_3$ dannet af MS-reaktion
	mol/l	g/l	%	mol/l	g/l	mol/l	g/l
C 1,5	0.1282	5.1	1.2	0.0534	18.3	0.0428	14.6
C 3	0.2564	10.3	2.5	0.1067	36.5	0.0855	29.3
C 6	0.5127	20.5	5.1	0.2134	73.1	0.1709	58.5
C 12,5	1.0600	42.5	10.5	0.4412	151.1	0.3534	121.0
C 25	2.1051	84.3	21.0	0.8762	300.0	0.7017	240.3
C 50	3.3875	135.7	35.2	1.4100	482.8	1.1292	386.6
C 100	3.7878	151.7	41.2	1.5766	539.8	1.2626	432.3
MS 0	2.5439	101.9	-	1.0588	362.5	0	0
MS 5	2.6080	104.5	100	1.0855	371.7	0.6489	222.2
MS 10	2.5587	102.5	63.3	1.0650	364.7	0.8529	292.0
MS 20	2.2629	90.7	28.0	0.9419	322.5	0.7543	258.3
MS 25	2.1051	84.3	21.0	0.8762	300.0	0.7017	240.3
MS 30	1.9720	79.0	16.4	0.8208	281.0	0.6574	225.1

Skema A.2. Mængde dannet CH ved maksimal hydratisering af cementen i forskellige bindemidler, mængde mikrosilika, der kan reagere med den dannede CH, andel af mikrosilika i bindemidlerne, der omsættes samt mængde dannet $C_3S_2H_3$ i bindemidlerne hidrørende fra h.h.v. maksimal cementhydratisering og fra maksimal mikrosilikareaktion.

Blanding	Mængde hydratiseringsprodukt, $C_3S_2H_3$	
	Maksimal cementreaktion (ingen mikrosilikareaktion)	Maksimal cement- og mikrosilikareaktion
	g/l	g/l
C 1,5	18.3	32.9
C 3	36.5	65.8
C 6	73.1	131.6
C 12,5	151.1	272.1
C 25	300.0	540.3
C 50	482.8	869.4
C 100	539.8	972.1
MS 0	362.5	362.5
MS 5	371.7	593.9
MS 10	364.7	656.7
MS 20	322.5	580.8
MS 25	300.0	540.3
MS 30	281.0	506.1

Skema A.3. Mængde dannet hydratiseringsprodukt, $C_3S_2H_3$, i forskellige bindemidler ved h.h.v. udelukkende maksimal cementshydratisering og både maksimal cement- og mikrosilikareaktion.

Beregning af temperaturbetingede deformationer i mørtler.

Længdeændringer af h.h.v. målespidser, referencestang og mørtelprisme p.g.a. udsving i temperaturen vil bevirke fejlagtige resultater af udtørringssvind.

Nedenfor er et overslag for deformationerne hidrørende fra temperaturændringer beregnet. Ved beregningerne er benyttet følgende værdier for længdeudvidelse:

Stål: $\alpha = 12 \cdot 10^{-6} / ^\circ \text{C}$, jvnf. "Teknisk Ståbi", /39/

Mørtel: $\alpha = 10 \cdot 10^{-6} / ^\circ \text{C}$, jvnf. Herholdt, Aa. D. m.fl., /8/

Ved hver måling er længdeforskellen mellem referencestang og mørtelprisme med målepunkter bestemt: $\Delta = l_{\text{ref}} - (l_{\text{mørtel}} + 2l_{\text{målepkt.}})$

Ved 20°C måles længdeforskellen:

$$\Delta_{20} = l_{\text{ref}} - (l_{\text{mørtel}} + 2l_{\text{målepkt.}}).$$

Ved $20^\circ \text{C} + \Delta T$ måles længdeforskellen:

$$\Delta_T = (l_{\text{ref}} - 2l_{\text{målepkt.}}) \cdot (1 + 1,2 \cdot 10^{-5} / ^\circ \text{C} \cdot \Delta T) - l_{\text{mørtel}} \cdot (1 + 1,0 \cdot 10^{-5} / ^\circ \text{C} \cdot \Delta T).$$

Fejlmålingen p.g.a. temperaturændring er da:

$$\Delta_T - \Delta_{20} = (l_{\text{ref}} - 2l_{\text{målepkt.}}) \cdot 1,2 \cdot 10^{-5} / ^\circ \text{C} \cdot \Delta T - l_{\text{mørtel}} \cdot 1,0 \cdot 10^{-5} / ^\circ \text{C} \cdot \Delta T.$$

Ved indsættelse af $l_{\text{ref}} = 420 \text{ mm}$, $l_{\text{mør}} = 400 \text{ mm}$ og $2l_{\text{mål}} \approx 20 \text{ mm}$ fås et overslag over størrelsesordenen af fejlmålingen p.g.a. temperaturændring:

$$\text{Fejl} = 400 \text{ mm} \cdot (1,2 \cdot 10^{-5} / ^\circ \text{C} - 1,0 \cdot 10^{-5} / ^\circ \text{C}) \cdot \Delta T \approx 0,0008 \text{ mm} / ^\circ \text{C} \cdot \Delta T.$$

I forhold til typiske målte længdeændringer fra gang til gang af størrelsesordenen 0,01 mm, udgør fejlen da 8 % ved en temperaturændring på 1°C . Af det totale svind efter udtørring i ca. 125-150 dage udgør fejlen af størrelsesordenen ca. $\frac{1}{2}$ -1 % for mørtelprismer med 40 vol-% bindemiddel.

